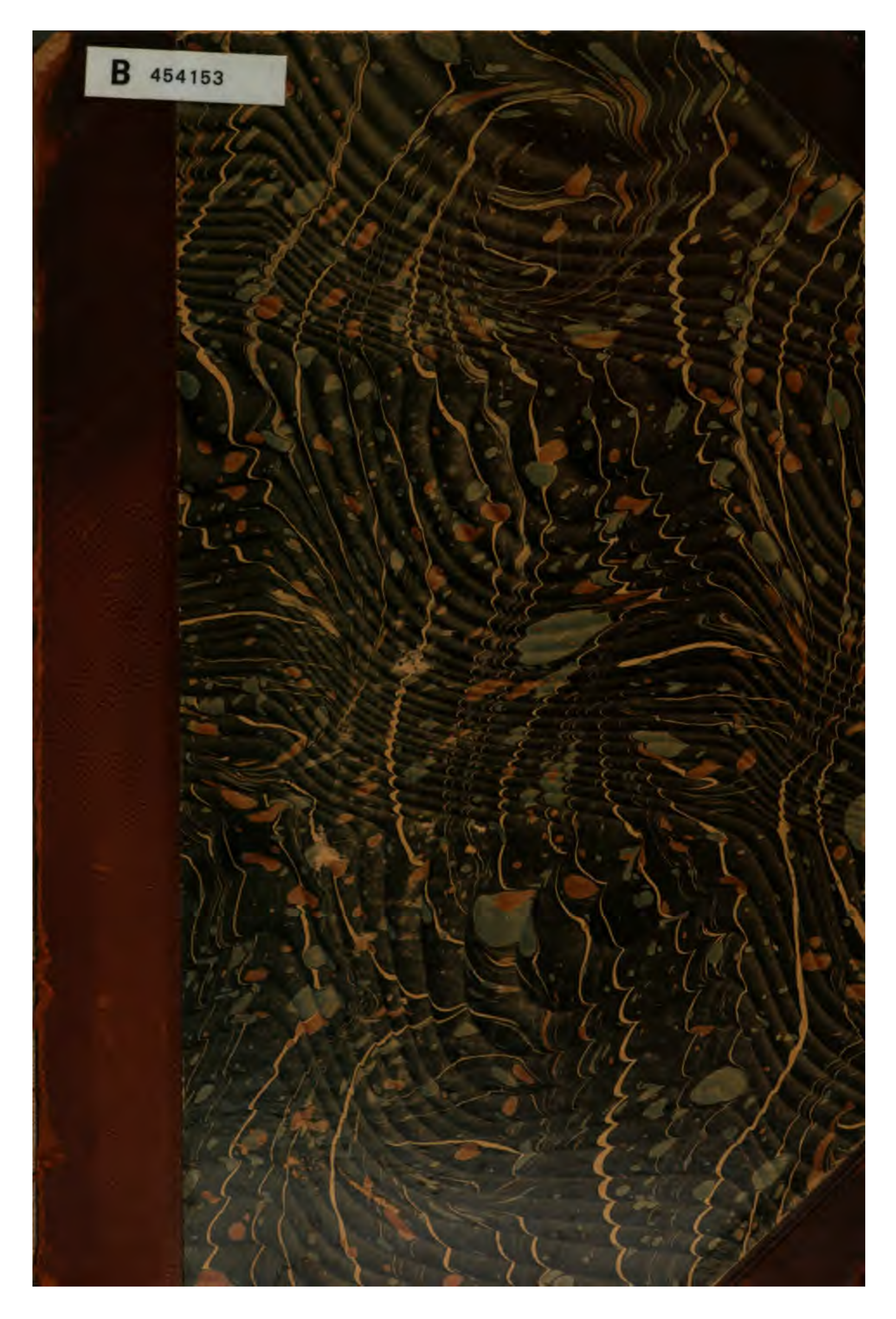
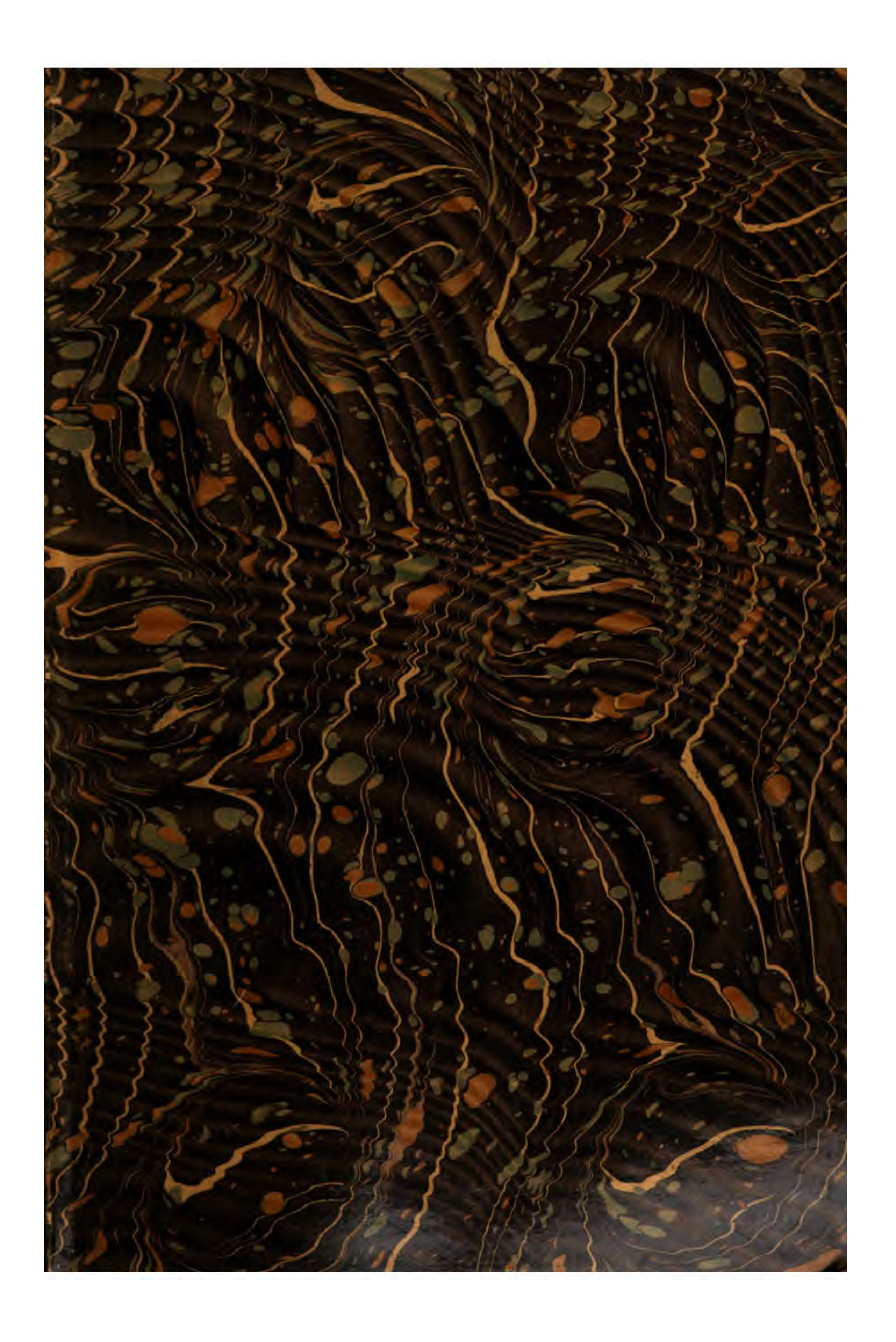




1817
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE



Die Metalle

Geschichte, Vorkommen und Gewinnung

nebst ausführlicher

Produktions- und Preis-Statistik.

Vom „Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes"
preisgekrönte Arbeit

von

Dr. phil. Bernhard Neumann,
Privatdozent an der Großh. Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Mit zahlreichen Tabellen und 26 farbigen Tafeln.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1904.

Herrn Prof. Dr. Otto Dieffenbach

in aufrichtiger Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorwort.

Wir besitzen aus früherer Zeit schon Versuche, das in der Literatur zerstreute Material zu einer Geschichte der Metalle zu verarbeiten; diese Veröffentlichungen beschränkten sich jedoch meist darauf, geschichtliche Notizen zusammenzutragen, während die eigentliche Entwickelung des Hüttenwesens ganz unberücksichtigt blieb. In neuerer Zeit wurde nun für das wichtigste Metall, das Eisen, diese Aufgabe von Herrn Dr. Ludwig Beck in Angriff genommen und in seiner „Geschichte des Eisens" in geradezu glänzender Weise gelöst. Für die anderen Metalle fehlte und fehlt bis heute noch eine ähnliche umfassende Bearbeitung.

Verfasser war schon mehrere Jahre damit beschäftigt, Material zu diesem Zwecke zu sammeln, als Herr Eugen Tornow, Frankfurt, dem „Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes" in Berlin in hochherziger Weise eine große Summe zur Verfügung stellte mit der Bestimmung, auf dem Wege des Preisausschreibens die Abfassung einer Geschichte der Metalle zu veranlassen.

Die vorliegende preisgekrönte Arbeit wurde dann bis zur jüngsten Zeit fortgeführt und vervollständigt, so daß jetzt bei allen Metallen sowohl die Entwickelung der technischen Gewinnung wie die Statistik meist bis Ende 1902 reichen; in allen Fällen liegt wenigstens das abgelaufene Jahrhundert abgeschlossen vor. Außer den eigentlichen Nutzmetallen sind auch die seltneren Metalle berücksichtigt.

Bei jedem einzelnen Metalle sind zunächst die Nachrichten über das erste Bekanntwerden, die Gewinnung und Verwendung der Metalle bei den verschiedenen Völkern (sowohl des Altertums wie der neueren Zeit), und die Entwickelung der Metallindustrie in Ländern, welche für die Weltproduktion von Wichtigkeit waren oder sind, aufgeführt. Es folgen dann Angaben über Erze, deren Verbreitung und über sonstiges Ausgangsmaterial. Hierbei sind nur die wirklich technisch gebrauchten Mineralien aufgenommen, da die Aufzählung aller vorkommenden Mineralarten in eine Mineralogie gehört. Den Hauptteil bildet die Entwickelung der Gewinnung der Metalle.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen ist bei den Metallen, die schon im Altertume bekannt waren, der ganze Zeitraum in vier große Perioden (s. Einleitung) eingeteilt, wodurch die technischen Fortschritte in den einzelnen Zeitabschnitten klarer zutage treten. Soweit wie angängig, sind Vergleiche der Kosten oder Leistungs-

fähigkeit einzelner konkurrierender Verfahren angegeben. In dieser Weise ist die Gewinnung der meisten Metalle von den ersten Anfängen bis zum neuesten Stande der metallurgischen Technik behandelt. Als Fortschritt hat der Verfasser (im Gegensatz zu einer anderen Bearbeitung) nur das angesehen, was wirklich in die Praxis eingeführt worden ist und was sich bewährt hat, da die in der Flut von Patenten niedergelegten Vorschläge nicht als Fortschritt gelten können, solange ihre technische Durchführbarkeit und Wirtschaftlichkeit nicht erwiesen ist.

Besondere Mühe hat der Verfasser darauf verwendet, eine möglichst vollständige Statistik der Metallproduktion der verschiedenen Länder und der Marktpreise typischer Handelssorten zusammenzubringen. In neuerer Zeit sind statistische Berichte leichter zu haben, dagegen fehlt bisher ein Werk, in welchem fortlaufende statistische Angaben, möglichst weit zurückreichend, zu finden sind. Offizielle statistische Angaben giebt es erst seit Mitte vorigen Jahrhunderts ungefähr (s. Einleitung). In vorliegendem Buche sind aber auch zuverlässige statistische Angaben über die Produktion der Nutzmetalle aus früheren Zeiten aufgenommen. Den statistischen Tabellen hat der Verfasser graphische Aufzeichnungen beigegeben, welche das Verhältnis der Produktion und Preise in den verschiedenen Ländern und Jahren deutlicher erkennen lassen und die ein anschauliches Bild des Aufschwunges geben, den die Metallgewinnung namentlich im letzten halben Jahrhundert genommen hat.

Beim Sammeln des weit zerstreuten Materials hat sich der Verfasser an eine größere Anzahl Bibliotheken von Universitäten, technischen Hochschulen, der kgl. Bergakademie, an einige Oberbergämter, Handelsbibliotheken, Hüttenwerke und Firmen wenden müssen, denen er für die freundliche Unterstützung mit Angaben oder für die Überlassung von Büchern zu großem Danke verpflichtet ist. Besonders wünscht der Verfasser diesen Dank auch an dieser Stelle Herrn Bibliothekar H. Peppermüller, Aachen, zum Ausdruck zu bringen. Auch dem Herrn Verleger schuldet der Verfasser großen Dank dafür, daß derselbe die Kosten nicht gescheut hat, die statistischen Tafeln farbig ausführen zu lassen, da erst hierdurch der sofortige Überblick über den Aufschwung der Metallurgie der einzelnen Metalle ermöglicht wurde.

Bei der großen Anzahl der besprochenen Metalle und dem begrenzten Umfange der Arbeit kann die Behandlung der einzelnen Metalle nicht als erschöpfend angesehen werden, trotzdem hofft der Verfasser, daß die Veröffentlichung der Arbeit außer für die Fachgenossen auch für andere Kreise Interesse haben wird.

Dr. B. Neumann.

Inhalts-Übersicht.

Tafel-Verzeichnis.

Einleitung.

Die Frage, welches Metall den Menschen wohl am ersten bekannt geworden sei, läßt sich nicht allgemein beantworten. Gewöhnlich nimmt man an, es sei das Gold gewesen, welches sich in gediegenem Zustande an der Erdoberfläche findet und welches durch seinen Glanz und seine Schwere die Aufmerksamkeit auf sich gezogen habe. Trifft die Annahme vielleicht für einige wenige Gegenden zu, so ist sie für andere ganz sicher unrichtig. Wie sich also nicht mit Bestimmtheit angeben läßt, welches Metall zuerst in die Hände der Menschen kam, ebensowenig läßt sich die Reihenfolge der Entdeckung der übrigen feststellen. Wenn der Dichter Hesiod vier Zeitalter unterscheidet, ein goldenes, silbernes, ehernes und das eiserne, so ist diese Angabe ohne praktische Bedeutung. Auch die Lehre der Archäologen und Anthropologen, daß auf die Steinzeit eine Bronzezeit und auf diese erst die Eisenzeit gefolgt sei, hat sich als Irrtum erwiesen. Namentlich metallurgische Gründe sprechen gegen letztere Annahme. Die Bronze besteht aus Kupfer und Zinn. Kam Kupfer schon bei weitem nicht an allen Orten vor, wo Bronzefunde gemacht worden sind, so ist dies mit dem Zinn noch weniger der Fall, da im frühen Altertum als Zinnländer nur Hinterindien und Mesopotamien in Betracht kommen. Der Darstellung der Bronzelegierung aber mußte notwendig die Erzeugung des Kupfers aus seinen Erzen vorausgehen. Kupfer war also jedenfalls schon lange vor der Erfindung der Bronze im Gebrauch. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen ist aber viel schwieriger als die des Eisens. Nun kommt Kupfer zwar gediegen vor, aber doch nur ausnahmsweise in solchen Mengen, daß es, wie am Oberen See in Nordamerika von den Indianern, durch einfaches Ausschmieden zu Werkzeugen verarbeitet werden konnte. Um Kupfer zu erzeugen, sind Temperaturen nötig, welche über dem Schmelzpunkt desselben (1100° C.) liegen, Eisen dagegen läßt sich schon bei 700° aus seinen Erzen als wachsartige Masse ausscheiden, welche

ausgeschmiedet werden kann. Für die Alten war dieser Unterschied der Schmelztemperatur nicht gleichgültig, da die Verbrennung von Holz eine so hohe Hitze nicht lieferte. Für hohe Temperaturen waren konzentrierte Brennstoffe, geschlossene Feuerstätten und die Anwendung gepreßten Windes nötig. Die höchste von den Alten erreichte Schmelztemperatur war jedenfalls die des Goldes (1200°). Die notwendige Folge hiervon war, daß den Alten auch das Gußeisen unbekannt blieb. Wahrscheinlich ist es also, daß Eisen früher bekannt war als Kupfer.[1]) Soviel ist jedenfalls sicher, daß die meisten Völker beim Eintritt in die Geschichte mit Kupfer, Eisen, Gold, Silber, Blei, gewöhnlich auch mit dem Zinn bekannt waren. Dies beweisen Angaben der ältesten Schriften, die Tributlisten alter ägyptischer und assyrischer Herrscher und die Funde bei Ausgrabungen der neueren Zeit. Zu diesen sechs Metallen kommt bei Griechen und Römern noch die Kenntnis des Quecksilbers hinzu. Erst nach der Völkerwanderung werden Antimon, Arsen, Wismut bekannt, nach dem Jahre 1500 Nickel, Kobalt, Zink, die meisten andern Metalle erst im Laufe des 19. Jahrhunderts.

Unsere Kenntnisse über die Metallgewinnung bei den Alten verdanken wir hauptsächlich griechischen und römischen Schriftstellern, wie Dioscorides, Strabo, Plinius, Diodorus Siculus u. a. Leider sind die Schriften einiger griechischer Metallurgen verloren gegangen oder noch nicht aufgefunden.[2]) Nach der Völkerwanderung sind es namentlich die Alchemisten und Chemiker, durch die wir einiges über die Metallgewinnung erfahren, so die Araber Geber (8. Jahrh.), Avicenna (11. Jahrh.), ferner Albertus Magnus (13. Jahrh.) und Basilius Valentinus (15. Jahrh.). Ganz vortrefflich dagegen sind wir über den Stand der Metallurgie um Mitte des 16. Jahrhunderts unterrichtet durch die Schriften von Agricola, Biringuccio, Matthesius; 100 Jahre später geben uns Nachrichten Balt. Rössler (1673), Lazarus Ercker und Alonso Barba. 1738 erscheint die Schrift von Schlüter, 1763 die von Calvör, 1800 die Hüttenkunde von Lampadius, 1830 die von Karsten, welche uns den Fortschritt der Metallurgie deutlich veranschaulichen. Nach 1830 ist die Literatur sehr reichhaltig.

Um die Fortschritte der Metallurgie besser übersehen zu können, wird der Zeitraum vom Altertum bis zur Jetztzeit in mehrere Perioden

---

1) Vergl. Beck, Geschichte des Eisens.
2) Vergl. „Silber“.

geteilt. Die erste reicht vom ersten Bekanntwerden der Metalle bis in das 1. Jahrhundert n. Chr., wo zu Zeiten des Plinius in Rom alle Kenntnisse der Alten zusammenflossen. Durch die Völkerwanderung änderten sich die Verhältnisse. Der größte Teil der Kenntnisse und technischen Erfahrungen, welche die Alten besaßen, ging ganz verloren, ein andrer Teil rettete sich nach Ostrom und gelangte von da zu den Arabern. Erst mit den Kreuzzügen verbreitet sich in Mitteleuropa etwas Wissenschaft und Kunst. Diese zweite, für die Metallurgie sehr dürftige Periode reicht ungefähr bis zum Jahre 1500. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts macht sich, wie auf allen Gebieten, so auch auf dem der Metallurgie, ein neuer Aufschwung bemerkbar. Unter den metallurgischen Schriftstellern jener Zeit ragt besonders Georg Agricola hervor, welcher sorgfältig gesammelt, was bis dahin bekannt war und welche Verfahren in den verschiedenen Ländern damals benutzt wurden. Durch den dreißigjährigen Krieg erlagen bei uns die meisten metallurgischen Betriebe und die Fortschritte seit der Reformationszeit bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts sind verhältnismäßig unbedeutend. Die dritte Periode endet deshalb mit dem ersten Viertel des 19. Jahrhunderts. Um diese Zeit beginnt wiederum auf allen Gebieten, auch in den technischen Wissenschaften, ein großer Aufschwung und zwar diesmal ein so bedeutender, wie er in früheren Jahrhunderten nicht zu verzeichnen war.

Mit Beginn der letzten Periode fangen auch mehrere Länder an, Angaben über die im Lande erzeugten Metallmengen zu sammeln und zu veröffentlichen, so Sachsen 1827[1]), Preußen 1837[1]), Frankreich 1836[1]), Belgien 1839, England 1847, Bayern 1848, Vereinigte Staaten 1854, Italien 1860, Schweden 1861 u. s. f. Über die Produktion der meisten Metalle liegen daher genaue statistische Angaben nur über die Zeit der letzten Periode vor. Eine Ausnahme hiervon machen die Edelmetalle, deren Statistik mit ziemlicher Sicherheit bis 1493 zurückgeführt ist. Auch bei einigen anderen Metallen sind ältere Angaben einiger Länder vorhanden.

Die in der Statistik der Preise aufgeführten Zahlen sind Großhandelspreise, sie sind, soweit wie möglich, in mehreren Parallelreihen typischer Handelssorten angegeben.

Bei Angabe der Metallproduktion kann man nun die Mengen zusammenstellen, welche in einem Lande aus eigenem oder fremdem

1) Die Zahlenangaben reichen noch einige Jahre weiter zurück.

Erz verhüttet werden, oder die Statistik umfaßt nur die Bergwerksproduktion des betreffenden Landes. In den nachfolgenden Tabellen sind, wenn nicht anders angegeben, die in den Hütten des Landes erzeugten Metallmengen wiedergegeben, wie sie auch die offiziellen statistischen Ausweise der verschiedenen Länder (mit Ausnahme von England) aufführen.

Des besseren Vergleichs wegen sind alle Angaben auf metrisches Gewicht und deutsche Reichswährung umgerechnet.

Eisen.

Die Frage, wann und wo Eisen wohl zuerst dargestellt worden sei, läßt sich unmöglich beantworten, denn das Eisen ist beim Eintritt der ältesten Kulturvölker in die Geschichte bereits in mannigfaltigem Gebrauche. Archäologen und Anthropologen halten immer an einer Einteilung der Urgeschichte der Menschen in Stein-, Bronze- und Eisenzeit fest, wonach Eisen erst nach der Bronze aufgetreten sein soll. Auf die Irrtümlichkeit dieser Einteilung hat zuerst Horstmann hingewiesen, er wurde später von Taylor hierin unterstützt. Zunächst sprechen ethymologische Gründe dafür, daß das Eisen bereits vor der Teilung der arischen Rasse bekannt gewesen sein muß, weiter aber sind es namentlich metallurgische Gründe, die, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, es mehr als wahrscheinlich machen, daß an Orten, wo gute reine Eisenerze vorkommen, Eisen unzweifelhaft vor oder neben der Bronze hergestellt worden ist. Daß uns eine weit größere Anzahl Bronzegegenstände aus den ältesten Zeiten erhalten geblieben ist als Eisensachen, liegt an der größeren Widerstandsfähigkeit der Bronzelegierung gegen die Einflüsse von Luft und Feuchtigkeit, ist aber kein Beweis für die verschiedene Zeit des Auftretens noch für die mehr oder minder verbreitete Benutzung der beiden Metalle in dem betreffenden Zeitabschnitt. Jedenfalls lassen sich die Spuren der Bekanntschaft mit dem Eisen in den Schriften der historischen Völker bis zu den Anfängen der schriftlichen Tradition zurückverfolgen.

Eine andere weit verbreitete Hypothese nimmt an, daß das erste von den Menschen benutzte Eisen Meteoreisen gewesen sei. L. Beck hat in seiner vortrefflichen „Geschichte des Eisens" diese Annahme widerlegt. Er zeigt, daß zwar Meteoreisen in kleinen Mengen an vielen Orten bekannt war, daß aber Meteoreisen chemisch und physikalisch durchaus verschieden von terrestrischem Eisen ist, außerdem ist ersteres niemals homogen und enthält meist 6—10 % Nickel. Die bekannten größten Meteoreisenmassen (die von Elnbogen 95,5 kg,

das Pallaseisen von Krasnojarsk am Jenissei, ursprünglich 800 kg, das vom Red River in Louisiana 1500 kg, das am Fluß Bemdigo in Brasilien 8500 kg und das von Otumba in Peru auf 15000 kg geschätzt; das Disco-Eisen von Ovifak in Grönland 40000 kg wird für terrestrisch angesehen) betragen zusammen nur ca. 182000 kg, also soviel wie ein mittlerer moderner Hochofen an einem Tage macht, außerdem ist von diesen Massen auch mit modernen Werkzeugen kaum etwas herunter zu bekommen. Wahrscheinlich hat man erst Meteoreisen zu verarbeiten gelernt, nachdem man die Eisengewinnung aus Erzen kannte. In den meisten Fällen erweist sich Meteoreisen als schmiedbar. Es finden sich auch Eisengegenstände, die unzweifelhaft aus Meteoreisen verfertigt wurden, so fand Roß bei den Eskimos der Baffinsbai Messer aus Meteoreisen mit Nickel; die ersten Damascenerklingen der Kalifen bestanden ebenfalls aus Meteoreisen. Bei einem in der Cheops-Pyramide gefundenen Stücke scheint es zweifelhaft zu sein, ob Meteoreisen als Ausgangsmaterial diente.

Die ältesten Angaben über die Herstellung und Benutzung des Eisens sind sagenhaft. In der heiligen Schrift der Israeliten wird Thubalkain (1. Mos. 4, 22) in Verbindung mit dem Eisen genannt, er würde um ca. 3000 v. Chr. gelebt haben. Die Person ist mythisch und der Name Thubal bedeutet nach Angabe Becks den Schmied. Nach der parischen Marmorchronik hätten die phrygischen Dactylen das Eisen im Jahre 1432 v. Chr. entdeckt. In China dagegen soll nach chinesischen Annalen die Eisengewinnung schon im Jahre 2940 v. Chr. erfunden worden sein. Während diese Angaben auf keine große absolute Sicherheit Anspruch machen können, belehren uns Skulpturen und Inschriften in Ägypten, daß dort zur Zeit der ersten Könige der 4. Dynastie bereits Eisen in Gebrauch war, also in einer Zeit, die über die Zeit Thubalkains und der chinesischen Kaiser noch zurückreicht.

Über das Auftreten des Eisens bei den verschiedenen Völkern ist folgendes bekannt:

Wie schon erwähnt, reichen die positiven Nachweise über die Eisenverwendung am weitesten zurück bei den Ägyptern. Bei ihren sonstigen hohen metallurgischen Kenntnissen wird ihnen die Verarbeitung von Eisenerzen keine besonderen Schwierigkeiten gemacht haben. Andererseits sind uns aus den ältesten Zeiten kolossale Arbeiten in Stein, darunter in Granit, Basalt, Syenit etc. bekannt, welche bis zu 15 cm tiefe Skulpturen aufweisen, deren Herstellung auch für moderne Bildhauer Schwierigkeiten machen würde. Hierzu

können nur Werkzeuge aus Eisen oder Stahl gedient haben. Die Ägypter erhielten ihre Eisenerze aus den Bergen zwischen Nil und rotem Meer, außerdem fand auf der Sinai-Halbinsel ausgedehnte Eisenerzgewinnung (Brauneisensteine) statt. Eisenerze lieferten noch Nubien und Äthiopien.

Außer den Abbildungen und hieroglyphischen Zeichen beweisen Funde die tatsächliche Verwendung des Eisens. Im Jahre 1837 fand der Engländer Hill beim Absprengen einer Steinlage an der Pyramide des Cheops in einer inneren Steinfuge ein Stück Eisen, das Bruchstück eines Werkzeuges. Da die Pyramide 3000 v. Chr. erbaut wurde, so hat das merkwürdige Stück Eisen ein Alter von ca. 5000 Jahren. Es besteht aus weichem Eisen mit Spuren von Nickel. Für die Annahme, daß dieses Stück ein bearbeitetes Meteoreisen sein möchte, wird sehr häufig die ägyptische Bezeichnung für Eisen „baaenepe", koptisch „beni-pe" ins Feld geführt, welche in wörtlicher Übersetzung „Metall des Himmels" bedeutet. Beck[1]) hält das betreffende Stück wegen des gebundenen Kohlenstoffs nicht für meteorisches Eisen. Unter den Füßen einer Sphinx zu Karnak wurde eine eiserne Sichel gefunden, die offenbar ebenfalls ein sehr hohes Alter hat. Kleinere Kunstgegenstände aus der Zeit um 2000 v. Chr. sind öfter gefunden worden. Zur Zeit Ramses II. (1350 v. Chr.) waren eiserne Pflugschare allgemein im Gebrauch. In Gräbern wurden ferner Pfeil- und Lanzenspitzen aus Eisen gefunden. Die uralten Bergwerke zu Surabit-el-Khadur liefern den Beweis, daß zur Zeit der 4. Dynastie Eisen bekannt war. Das zeigen auch die Wandgemälde in den Grabkammern. Ramses III. ist z. B. abgebildet mit einer Waffe mit blauer Eisenklinge. Die Ägypter erhielten, wie Tributlisten zeigen, eine Menge Eisen in Form von Geräten von auswärts; zunächst kam Eisen aus Äthiopien, dem ältesten bekannten Sitze der Eisengewinnung, erst später aus Ostasien. Nach vorhandenen Abbildungen war in Äthiopien die Art der Eisengewinnung genau dieselbe, wie sie später Nachtigall und Russegger in Kordofan noch fanden. Man schmolz das Eisenerz in niederen Gruben unter Verwendung von Bambusgebläsen ein, das Produkt der ersten Schmelzung wurde einer zweiten kürzeren Schmelzung unterworfen, wobei ein graupiges, von mehr oder weniger Schlacke durchsetztes Eisenprodukt erzielt wurde, welches als Schmiedeeisen in den Handel ging.

1) „Geschichte des Eisens", der viele dieser Angaben entnommen sind.

Die Chaldäer benutzten in den ältesten Zeiten eiserne Finger- und Armringe. In altassyrischen Inschriften wird oft „das Schwert von Eisen“ erwähnt, welches nach Skulpturen in sehr verschiedener Form gebraucht wurde. Auch andere Waffen wurden aus Eisen hergestellt. Nach Tributlisten von 881 v. Chr. und späteren wurde öfter neben Edelmetallen auch Eisen als Tribut erhoben. Auch in Inschriften Sardanapals III. wird öfter als Beute 100 Talente Eisen angeführt. Eisen stand demnach ziemlich hoch im Werte. Bei der großen Brandschatzung von Damaskus um 800 v. Chr. wurden neben 3000 Talenten Kupfer auch 5000 Talente Eisen als Tribut erhoben. Im Jahre 1867 fand Victor Place in den Trümmern des Palastes zu Khorsabad, von dem König Sargon 712—706 v. Chr. erbaut, ein ganzes Eisenmagazin mit 160 000 kg Rohluppen (nach zwei Seiten spitz zulaufende Eisenklumpen mit einem Loch an einem Ende, im Gewicht von 4—20 kg), daneben Ketten und andere Gegenstände. Bei der letzten Plünderung Ninives (607 v. Chr.) ließ man das damals offenbar schon geringwertige Eisen zurück, während die übrigen Metalle weggeschleppt wurden. Die von Nebukadnezar (605—561) erbaute Euphratbrücke hatte Klammern und Bänder aus Eisen zum Befestigen der Steinquadern.

Die Israeliten bezogen ihre Stahlwaren aus dem nördlichen Armenien, dem Stahllande der Chalyber; die anderen Metalle von den Phöniziern. Über Gewinnung und Verarbeitung der Metalle gibt auch die Bibel Aufschluß. Schon vor der Sündflut wird Thubalkain „ein Meister in allerlei Erz und Eisenwerk“ (1. Mos. 4, 22) genannt. Das Wort Thabalkain ist arabisch und bedeutet nichts als Eisenschmied. Eisenerze waren jedenfalls im Lande, denn Kanaan ist „das Land, dessen Steine Eisen sind und da du Kupfer aus den Bergen hauest“. „Eisen bringet man aus der Erde und aus den Steinen schmelzet man Erz“ (Hiob 28, 2). Zum Schmelzen benutzte man niedrige Krummöfen und Blasebälge (Jerem. 6, 27—29). Zur Zeit der Richter führten die Philister sämtliche Schmiede mit sich fort: „Es wird aber kein Schmied im ganzen Lande Israel erfunden, denn die Philister gedachten, die Ebräer möchten Schwert und Spieß machen.“ — „Da nun der Streittag kam, ward kein Schwert und Spieß gefunden in des ganzen Volkes Hand, das mit Saul und Jonathan war, nur Saul und sein Sohn hatten Waffen“ (1. Samuel. 17, 19—22). Eiserne Waffen sind noch weiter erwähnt (Hiob 20, 24), ferner eiserne Meißel für Steine (Deut. 19, 23; 27, 5. Exodus 20, 25. Josua 8, 31), die Lanzenspitze Goliaths (1. Könige 17, 7). David

erhielt als Geschenk 100000 Talente Eisen zum Tempelbau (Paral. I. 29, 7); das Eisen wurde aber nur zu Nägeln etc. verwandt. Beim Auszuge aus Ägypten waren die Juden mit Schwertern bewaffnet. Offenbar war ihnen auch Stahl bekannt, denn es wird das Bild gebraucht „man schärft Eisen mit dem Eisen“ (Sprüche Sal. 27, 17. Hesekiel 27, 19). Damaskus hatte eine alte berühmte Waffenfabrikation. Später richtete Diokletian hier eine große Waffenfabrik für die römische Armee ein. Die Damascenerklingen wurden namentlich durch die Kreuzzüge in Europa berühmt.

Die Phönizier waren mit Eisen schon sehr lange bekannt, denn Thutmosis III. (um 1600 v. Chr.) erhält von den Retenu am Abhange des Libanon Eisen, Rüstungen, Helme, Streitäxte etc. (Dunker I. 124). Die Phönizier gewannen Eisen am Libanon (zur Zeit Salomos). Uralt ist der phönizische Eisenbergbau am Ida in Phrygien. Ein bedeutender Markt für Eisen und Stahlwaren war Tyrus (Hesekiel 27). Stahl kam von den Chalybern aus Westarabien.

Die Araber betrieben schon zur Zeit der 3. Dynastie Bergbau am Sinai. 3000 v. Chr. kämpfte Snefru mit denselben um diese Bergwerke am Sinai. Die Araber brachten einen feinen Stahl aus Utal, dem heutigen Sanaa, auf den Markt nach Tyrus, vielleicht indischen; sie verarbeiteten schon früh Stahl zu Schwertern, die einen berühmten Handelsartikel bildeten. Diese hatten glänzende wellenförmige Oberfläche (vielleicht indischer Wootsstahl). Berühmt waren ihre Ringelpanzer.

Die Lydier, nahe Verwandte der Israeliten, waren Meister der Stahlbereitung. Allyates (612—562 v. Chr.), König der Lydier (Vater des Crösus), schenkte ein silbernes Mischgefäß nach Delphi, welches einen Untersatz aus poliertem Eisen hatte (kann nur polierter Stahl gewesen sein), welcher als ein besonderes Kunstwerk galt. Herodot nennt als Verfertiger den Glaukos von Chios, „welcher allein unter allen Menschen die Lötung des Eisens erfunden hat“. Zur Zeit Alexanders des Großen führt Daimachus als beste Stahlsorten auf: chalybischen (für Zimmermannswerkzeuge), den von Sinope, lacedämonischen (für Feilen, Bohrer, Grabstichel, Meißel) und lydischen (für Feilen, Messer, Rasiermesser).

Von den Ariern sind zunächst die Inder zu nennen. Von den Indern wissen wir aus dem Rigveda, eine Art indische Psalmen (vor 1500 v. Chr. verfaßt), daß man Eisen zu Schwertern, Äxten etc. verarbeitete. Der Wert des indischen Stahles war sehr hoch, denn der König Porus schenkt dem Sieger Alexander dem Großen als

Hauptgeschenk einen Stahlkuchen von 30 Pfund Gewicht. Der wichtigste Eisenmarkt für indische Waffen und Rohstahl war Aden. Das größte Wunderwerk ist der berühmte Lâht zu Delhi[1]), eine massive Säule aus stahlartigem Eisen, welche als Heiligtum verehrt wird. Dieselbe ist geschmiedet, hat 41 cm Durchmesser unten, 30 cm oben, die Höhe über dem Boden beträgt 6,6 m, davon das Kapitäl 1 m; bei Nachgrabungen von 7,8 m Tiefe wurde nicht nur das unterste Ende nicht erreicht, sondern die Säule wackelte nicht einmal, so daß die Länge sicher 18 m beträgt und die Säule über 17 000 kg wiegt. Inschriften weisen vielleicht auf das 9. oder 10. Jahrhundert v. Chr. Die Herstellung dieses außerordentlichen Schmiedestückes bleibt ein metallurgisches Rätsel, da man auch mit modernen Schweißöfen, Gebläsemaschinen etc. die Grenze der Schweißbarkeit bei einer 32,5 cm starken Kanone erreicht hat. Bei Handschmiedestücken ist jetzt die äußerste Grenze ca. 20—23 cm. Die Säule besteht aus fast chem. reinem Eisen; sie ist aus kleinen Stücken zusammengeschweißt, zeigt aber nicht die geringste Spur einer Schweißnaht. Im Tempel zu Kanaruk (1236—1241) fand Fergusson schmiedeeiserne Tragbalken von 20 qcm und 6,3 m Länge. Wurree Gaon fand Stahlwerkzeuge, welche aus der Zeit von 1500 v. Chr. stammen. Die Eisenerze sind Magnet-, Rot- und hauptsächlich Brauneisensteine. Man stellt heute noch in kleinen 60 cm hohen Rundöfen aus Ton mit Blasebälgen aus Ziegenfell und einem Bambusrohr Rohluppen von 2,5—3 kg her; diese werden ausgeheizt und ausgeschmiedet, in kleinen Stücken in einem Tiegel mit harzreichen Blättern und Holzkohlen bedeckt im Gebläse erhitzt; das herausgenommene Schmelzgut wird im Holzfeuer ausgereckt; dies gibt den berühmten Wutzstahl.

Die alten Perser, das Zendvolk, führen im „Vendidad“ Eisen, Silber, Gold, Blei an, aber kein Kupfer und Zinn. Persischer Stahl war ebenso berühmt wie indischer.

Ein berühmtes metallurgisches Land war Armenien. Hier lagen die Gebiete der Chalyber, Moscher und Tibarener. Äschylos (500 v. Chr.) nennt das Land der Chalyber „das Mutterland des Eisens“. Sie wuschen nach Aristoteles das Eisenerz aus dem Flusse und erzielten durch Waschen des Erzes und mehrfaches Schmelzen oder Ausheizen ein nicht rostendes Eisen, also Stahl.

Bei den Chinesen muß die Kenntnis des Eisens schon sehr alt sein, denn Tschen-kiang erfand 1944 v. Chr. die Magnetnadel.

1) Auch als „Kutubsäule“ bezeichnet.

Die Erfindung des für heilig gehaltenen Pfluges durch Schin-Nong soll um 2000 v. Chr. geschehen sein. Der Kaiser Yu, welcher 2357 v. Chr. den Thron bestiegen haben soll, erhob von den Bewohnern von Tibet einen Tribut an Eisen. Zuverlässige Angaben gehen bei den Chinesen auch nicht über 720 v. Chr. hinauf.

Zur Zeit der Entdeckung Amerikas hatten die Indianer Nord- und Südamerikas nur ganz geringe metallurgische Kenntnisse, dagegen war in Mexiko und Peru Metallgewinnung und Verarbeitung namentlich von Silber, Gold, Kupfer hoch in Blüte. Die Eskimos und Indianer im Ohiogebiete hatten zwar nur Kupfersachen, aber in Guadalupe fanden die Spanier bei ihrer Ankunft 1493 eine eiserne Pfanne und später kleine Äxte aus Eisen bei den Eingeborenen. Unter Montezuma wurde eine Opferschale aus Basalt mit Skulpturen hergestellt, welche nur mit Stahlwerkzeugen bearbeitet worden sein kann.

Im alten Griechenland fand Eisen und Stahl Verwendung, wenn auch weniger häufig wie Kupfer. Waffen, Werkzeuge, Messer etc. bestanden aus Eisen. Homer (ca. 900 v. Chr.) nennt Eisen als das härtere Metall (Ilias 4, 509). Homer kannte die Eigenschaften des Stahls und dessen Härtung durch Ablöschen. Diesen Vorgang schildert er bei der Blendung Polyphems (Odyss. 9, 931). Eisen mußte zu Homers Zeiten noch ziemlich selten sein, denn der Pelide setzt (Ilias 23, 826) als Kampfpreis eine Roheisenluppe aus. Schliemann hat sowohl in Mykenä wie in Troja einige Eisengegenstände ausgegraben (Messer, Schlüssel). Hesiod führt schon Eisen als ganz gewöhnliches Metall an; ihm war der Schmelzprozeß bekannt. Eisenindustrie blühte auf Creta, Cypern und den meisten griechischen Inseln. Berühmt waren namentlich chalkidische und euböäsche Schwerter, offenbar aus Stahl, da sie in Wasser gehärtet wurden (Äschylos). Auch Böotien hatte eine alte Eisenindustrie. Xenophon erwähnt böotische Schilde und Helme. Athen bezog früher sein Eisen von Chalkis. Uralt und einheimisch ist die Eisenindustrie in Arkadien und Lacedämonien. Seit uralten Zeiten trugen die Lacedämonier eiserne Ringe und im 9. Jahrhundert wurde Eisengeld als gesetzliches Zahlungsmittel eingeführt. Sowohl das ältere Stabgeld wie die geprägten Eisenmünzen wurden in Essig getaucht, während sie noch rotglühend waren. In Sparta existierte ein besonderer Eisenmarkt. Das Werk des Glaukos von Chios war der erste Gegenstand, bei dem eine Schweißung gelungen war; derselbe Glaukos verstand auch die Kunst, in Eisen zu treiben. Berühmte

aus Eisen getriebene Statuen stammten von Theodorus von Samos, der Herkules in Delphi von Pisagoras (Pausanias X. 18, 5), ein anderer Herkules von Alcon (Plin. hist. nat. 34, 14. 40).

In dem Tempel der Artemis zu Magnesia, dem größten und schönsten nächst dem Dianatempel zu Ephesus, der von Hermogenes 330—300 v. Chr. erbaut wurde, fand Humann in den mächtigen Säulentrommeln eiserne Dübel und eiserne mit Blei eingegossene Klammern. Hallbauer in Lauchhammer fand, daß die Dübel aus vorzüglich reinem Eisen, von stahlartigem Charakter bestanden, welches jedoch nicht homogen war.

In Italien waren es in ältester Zeit die Etrusker, welche sich durch besondere metallurgische Kenntnisse auszeichneten (vergl. Kupfer). Sie benutzten auch Eisen zu Geräten und Waffen. Von letzteren sind auch noch in neuerer Zeit Stücke in Kriegergräbern aufgefunden worden. Rom hatte zunächst keine eigene Metallindustrie und war deshalb von andern Ländern abhängig. Nach alter römischer Sitte trug man eiserne Ringe, auch die Eheringe waren von Eisen (Plin. 33, 4. 5. 6). Im 5. Jahrhundert jedoch war Eisen schon allgemein. Porsenna legte 507 v. Chr. den Römern das Verbot auf, Eisen zu andern Zwecken als zu Ackergerät zu verwenden. Das meiste Eisen kam aus den eigenen Provinzen. In der ältesten Zeit ausschließlich aus Elba, später Illyrien, Noricum, Pannonien, Mösien, Gallien und Spanien. Sicher ist, daß die Römer am Vordernberg in Steiermark und am Hüttenberger Erzberg schon Eisengewinnung betrieben. In Deutschland sind Reste römischer Eisenwerke bei Eisenberg in der Rheinpfalz, an der Saalburg bei Homburg gefunden. Bei Monzenheim (Rheinhessen) fand man 26 Stück Rohluppen, Stahlschwerter bei Mainz und Bonn; bei Nydam an der Küste des Alsensundes drei römische Schiffe mit Waffen.

Aus prähistorischer Zeit wurden in Europa eine ganze Reihe Eisensachen gefunden, so in einem Steingrab auf Rügen, in der großen Totenkammer bei Beckum, in Ostfriesland, Altmark, Mecklenburg, in Dänemark und Schweden. In Nord-Europa war Eisen sicher das erste Nutzmetall und wurde im Lande selbst hergestellt. Zu Tacitus' Zeiten war Eisen in Deutschland selten und teuer. Eine der berühmtesten Fundstätten ist das Grabfeld von Hallstadt in Ober-Österreich, dessen Alter über die erste Invasion der Römer hinausreicht. Ebenso sind in den Pfahlbauten der Schweiz Eisenschwerter gefunden worden. Prähistorische Eisenschmelzen wurden an der Grenze zwischen Böhmen und Mähren nachgewiesen,

im Rudicer Walde, ferner auf der schwäbischen Alp bei Feldstetten, auch in den Pyrenäen sind Reste einer uralten Eisenindustrie aufgedeckt worden; ebenso finden sich im eigentlichen Gallien alte Schmelzöfen und Schlackenhalden, z. B. bei St. Champlain. Von Britannien sagt Cäsar (Bell. gall. V. 12): „Als Geld braucht man Kupfer- oder Eisenstücke von bestimmtem Gewicht" (Luppen). Strabo erwähnt Eisen als Ausfuhrartikel Englands. Im Jahre 120 legte Hadrian in der Stadt Bath eine große Waffenfabrik an. Reste uralter Eisengewinnung finden sich auch in Holland und der norddeutschen Ebene.

Der norische Eisenbergbau, welcher schon 300 v. Chr. geschätztes Eisen nach Rom lieferte, ist nacheinander von verschiedenen Volksstämmen: Rugier, Heruler, Alemanen, 495—526 Goten, dann Slaven, Anfang des 8. Jahrhunderts von austrasischen Bajuvaren betrieben worden. Von 712 existieren urkundliche Nachrichten von steirischem Erzbergbau (Erzberg bei Eisenerz). Die Gruben am Hüttenberg sollen schon im 6. Jahrhundert in Betrieb gestanden haben; sie sind 831 und 953 in Schenkungsurkunden erwähnt, die am Hammeringberge im oberen Ennstal 890. Der Eisensteinbergbau von Mariazell geht bis ins 11. Jahrhundert, der in Tirol bis ins 9. zurück. Nach Wenzel Hazeks Chronik wäre von Botack 677 in Böhmen Eisenstein gefunden und verschmolzen worden; in Böhmen bestand aber ein uralter Eisenbergbau der Markomannen, Gothinen und Quaden. Im Berner Jura, in der Pfalz und am Rheine setzte sich die Eisengewinnung seit den Römerzeiten fort. Bei Wetzlar wird Eisensteinbergbau 780, im Odenwalde 773 erwähnt. Interessant ist die Bemerkung Ottfrieds von Weißenburg in der Vorrede zu seinem Evangelienbuche (Anfang des 9. Jahrhunderts):

> Zu Nuzze grebit man auch thar (am Rhein)
> Er inti Kupfer
> Jo bi thia Maina
> Isine steina
> Auch thara zua fuagi
> Silabar grinuagi
> Joch lassent thar im Lande
> Gold in ihre Sante.

Stolberg bei Aachen soll im Jahre 530 wegen dort befindlicher Eisenwerke gegründet sein. Der Stahlberg bei Schmalkalden war 385 angeblich schon in Betrieb. Zu Karls des Großen Zeiten bestand schon Bergbau bei Meißen und im Erzgebirge. Der Erzbergbau bei Amberg wird 931 urkundlich erwähnt.[1])

1) Eine große Reihe weiterer Angaben findet man bei Beck, Gesch. des Eisens.

Am Ausgang des Mittelalters war Deutschland das wichtigste Eisenland, sowohl in Bezug auf Produktion wie Handel. 1392 befand sich bereits eine Niederlage steirischen Eisens in Lübeck. Der Tiroler Metallbergbau stand seit Anfang des 15. Jahrhunderts in besonderer Blüte. Die ältesten Eisenwerke in Böhmen lagen bei Horzowitz, Swata, Zdechowitz und Kommerau (schon 596 erwähnt). In Bayern wurde früher ebenfalls ziemlich viel Eisen gewonnen in der Gegend von Amberg und Sulzbach, bei Nürnberg (1398) und am Fichtelberge (1326 wird Wunsiedel Stadt). In Württemberg erhielten die Grafen von Helfenstein 1365 die Eisenwerke an Brenz und Kocher. Das Eisenwerk bei Kandern wird im 9. Jahrhundert erwähnt, die von Lauffen und Säckingen 1207. Ein sehr wichtiges Eisenland war Nassau, von wo die ersten urkundlichen Nachrichten über den Hochofenbetrieb stammen (1443) und wo der Name „Massenbläser“ zuerst vorkommt. Die Gruben von Bodfeld am Unterharz werden 963 erwähnt und standen im 11. und 12. Jahrhundert in Blüte. Am Oberharze machte sich ganz besonders Herzog Julius von Braunschweig um das Berg- und Hüttenwesen verdient. Der Eresberg wurde schon im 12. Jahrhundert, der Briloner Eisenberg im 14. betrieben. Die Drahtfabrikation und die Osemundschmieden hatten ihre Heimat um Lüdenscheid, Altena, Iserlohn. Im 16. Jahrhundert war die Eifel berühmt wegen ihres Eisenreichtums. Schon frühzeitig blühte der Ofenguß bei Manderscheid, wo die Hütten 1250 errichtet worden sein sollen. — In Schlesien soll Lorenz Angel schon 1148 bei Schmiedeberg Bergbau auf Eisenerz betrieben haben. 1365 errichteten böhmische Hüttenleute das erste Luppenfeuer in Schlesien zu Kutschau bei Tarnowitz. Auf dem Erzgebirge entstanden im 15. Jahrhundert viele Hütten.

Bei Lüttich wurde schon zur Römerzeit Eisen gewonnen und im 10. Jahrhundert wurde Lütticher Eisen exportiert. Die Lothringensche Eisenindustrie reicht bis ins 13. Jahrhundert zurück. In Spanien ging die Erzgewinnung im Mittelalter rückwärts; früher hatte Spanien den gladius hispanicus, die römische Legionswaffe, geliefert und unter den Arabern erhob sich Toledo zu einem Hauptwaffenplatze; Mittelpunkt der Schmiedearbeiten waren die baskischen Provinzen. In England blühte die Eisenindustrie erst auf, als Steinkohle als Brennmaterial und Dampf Verwendung fand. Den Eisenhandel hatte in England die Hansa in den Händen. Das eisenreichste Land Skandinavien stellte bis zum 16. Jahrhundert in ganz primitiver Weise Eisen her, den Eisenhandel hatten ebenfalls

hanseatische Kaufleute. Der Aufschwung datiert erst seit Gustav Wasa.

Der Grund zu dem heutigen Verfahren der Eisengewinnung wurde in Deutschland gelegt durch Übergang zur mittelbaren Darstellung des Schmiedeeisens und durch Erfindung des Eisengusses. Die Anfänge der Roheisendarstellung, d. h. der Übergang zum Hochofenbetrieb, finden sich Anfang des 13. Jahrhunderts im Siegerlande und in Franken, die ersten wirklichen Hochöfen treten 50 Jahre später im Elsaß auf. Dieser gewaltige Fortschritt war veranlaßt durch die Benutzung von Wasserrädern zum Betriebe der Gebläse. Die verstärkte Windzufuhr hatte, anfangs jedenfalls zum Schrecken des Schmelzers, anstatt des wachsartigen Produktes flüssiges Metall geliefert, welches erstarrt unter dem Hammer zersprang und erst bei einer zweiten Schmelzung gleichmäßiges schmiedbares Eisen ergab, welches dann allerdings weit besser war, als das seitherige in Luppenfeuern oder Stücköfen bereitete. Infolge dieser Erfindung zogen sich die Eisenhütten von den Berghöhen aus den Wäldern in die Täler an die Wasserläufe. Das Wasser betrieb nicht nur die Blasebälge der größeren Öfen, sondern auch die Pochwerke und Hämmer. Die Produktion wurde eine ganz andere als mit den armseligen Rennfeuern. Bis um 1500 war die Umwandlung der Industrie vollzogen. Eine weitere Folge des Roheisenschmelzens war das Aufblühen der Eisengießerei. Sobald man graues Roheisen herstellen konnte, stellte man feine Gußwaren her, unter denen namentlich die kunstvoll verzierten Ofenplatten, später auch Kochtöpfe, zu erwähnen sind. 1514 werden in Saarbrücken Gußeisentöpfe angeführt. 1485 stand eine solche kostbare Ofenplatte auf dem Koburger Schloß in Verwendung. 1508 sandte der Graf von Siegen seinem Schwiegersohne einen eisernen Ofen zur Aussteuer; das Heidelberger Schloß erhielt solche 1521. Ulrich Beham in Memmingen goß 1388 Kugeln für Kanonen aus Eisen. Gußeiserne Kanonen werden zuerst 1422 im Hussitenkriege erwähnt. In den Stadtrechnungen von Lille sind solche 1412 und 1414 aufgeführt. 1377 wurde in Erfurt die faule Grete gegossen.

Im Jahre 1444 gab es im Siegerlande schon 29 Eisenhütten, die in Blase- und Hammerhütten unterschieden werden. Die Blasehütten waren Hochöfen, deren Produkte in den Hammerhütten verfrischt wurden. 1465 wird eine Eisenschmelze bei Manderscheid erwähnt. In Steiermark wurde der erste Blauofen (Hochofen) Mitte des 15. Jahrhunderts errichtet. 1439 kommt das erste Mal der Name Radmeister vor; die Hüttenwerke hießen Radwerke.

Im 17. Jahrhundert ging infolge des 30jährigen Krieges die Eisenindustrie stark zurück, neue Erfindungen und Verbesserungen wurden wenige bekannt. In England bemühte sich Dudley als Brennmaterial Steinkohle einzuführen, was ihm jedoch nicht gelang. In Belgien wollte 1627 Oct. de Strada Eisen im Hochofen mit Steinkohlen schmelzen. Die Kohlen sollten besonders vorbereitet werden. Der erste größere Hochofen in Rußland war der von Tula 1628; 1674 gab es schon vier große Eisenhütten.

Am Anfang des 18. Jahrhunderts war Deutschland trotz des 30jährigen Krieges infolge seines Waldreichtums immer noch der erste eisenerzeugende Staat. In Sachsen begann 1784 der Kunstguß in Eisen, 1785 wurden Versuche mit Emaillieren gemacht und 1795 der erste Puddelofen in Deutschland errichtet. Schlesien hatte erst 1721 den ersten Hochofen in Kutschau erhalten, bis dahin hatte es nur Luppenfeuer gegeben. 1780 waren in Schlesien 36 Hochöfen in Betrieb, 1800 gab es 45 Hochöfen, darunter 6 mit Koks betriebene. 1790 verschwanden die Luppenfeuer. In Belgien wurde 1769 zu Jusienville bei Spaa ein Versuch mit Koks gemacht, aber erst 1800 erzeugte Armand die ersten 12 Tonnen Roheisen mit Koks. In Frankreich frischte man schon vor 1770 mit Steinkohlen.

Die Eisenindustrie in Amerika begann sehr spät mit sehr bescheidenen Anfängen. 1607 wurde das erste Eisenerz aus Virginien nach England gebracht und daraus 17 t Eisen erschmolzen. Das war das erste amerikanische Eisen. In kontinuierlichem Betriebe wurde Eisen erst 1643—44 in Massachusetts bei der Stadt Lynn erzeugt, der Ofen produzierte 8 t wöchentlich. Ein einziger Duquesne-Ofen macht jetzt täglich mehr als $1\frac{1}{2}$ mal soviel, wie jener erste Ofen im ganzen Jahre. Ein 1648 gegossener großer Kessel wird noch aufbewahrt. 1688 ging das Werk wegen Streit der Besitzer ein. Das zweite Werk wurde 1646 zu Blaintree errichtet, ging aber schon 1653 wegen Erzmangels wieder ein. Erst das dritte Werk, der Hochofen zu Tannton, errichtet 1652, hielt sich bis in die neuere Zeit und wurde 1890 niedergerissen. 1716 machte Thomas Rutter das erste Eisen in Pennsylvanien. 1720 wurde der erste Conventry-Hochofen in Pennsylvanien gebaut. 1727 der Durham-Ofen. Der 1742 erbaute Cornwall Charcoal Furnace war bis 1882 in Betrieb. 1762 wurde in Massachusetts bei Lakeville ein Hochofen angeblasen, welcher täglich $2\frac{1}{2}$ t machte. In Ogden lieferte ein Hochofen $3—3\frac{1}{2}$ t täglich. In den New York-Staaten begann die Eisenerzeugung 1751; in Virginien 1716 bei Frederiksburg. Hier wurden

1732 von James Byrd zuerst bituminöse Kohlen verwendet. Im Jahre 1819 erfolgte der erste Abstich von Koksroheisen im Bear-Ofen, Armstrong-County, Pa., ständiger Hochofenbetrieb mit Koks entwickelte sich erst nach 1849. Friedr. Geißenhainer in Schuylkill County verwendete 1836 zuerst Anthrazit im Hochofen. Die Benutzung dieses Brennstoffs erlangte in Nordamerika große Bedeutung, denn 1863 wurden in Pennsylvanien 61 % der Produktion mit Anthrazit gewonnen, von da ab ging aber diese Art der Roheisenerzeugung rückwärts.

Im 19. Jahrhundert stieg die Kunst der Eisengewinnung auf eine ungeahnte Höhe. Zunächst handelte es sich um den Kampf der Steinkohle mit der Holzkohle beim Hochofenbetrieb; in England war dieser Kampf bereits zu Gunsten der Steinkohle entschieden und England hatte den Weltmarkt erobert. Nur in Schlesien war es gelungen, Steinkohlenbetrieb durchzuführen, während in Creuzot (Frankreich) die Versuche ohne Erfolg blieben. Dagegen wurden erfolgreich Steinkohlen beim Eisenfrischen verwendet. In England standen 1806 nur noch 2 Holzkohlenöfen unter 161 Öfen in Betrieb. John Cockerill baute 1812 die Eisenwerke Seraing bei Lüttich und führte Puddelprozeß, Walzerei und Koksbetrieb ein. An der Ruhr wurde erst 1849 der erste Kokshochofen angeblasen, während in Österreich dauernder Koksbetrieb seit 1830 in Wittkowitz eingeführt war. Seit 1811 wurde auch die Gichtflamme der Hochöfen zu Heizzwecken ausgenützt, zuerst von Aubertot im Cher-Departement, die Verwendung der Gichtgase zur Winderhitzung geschah jedoch erst später. Die Winderhitzung war eine Erfindung des Engländers Neilson 1829, welche für die Ausbreitung der Kokseisengewinnung neben der Verwendung englischer Zylindergebläse besonders wichtig war. Die direkte Folge der Winderhitzung war in Schottland die Verwendung roher Steinkohle, welche zuerst mit Erfolg auf den Calder Eisenwerken 1831 durchgeführt wurde; auch Gleiwitz benutzte 1833 rohe Steinkohle. Zur Winderhitzung wurden von Faber du Faur zu Wasseralfingen Apparate mit Eisenröhren benützt und diese mit Gichtgasen erhitzt. Heißer Wind war in Frankreich 1832, in Württemberg 1832, in Sachsen 1833 schon in Verwendung. Die Winderhitzer erfuhren manche Verbesserungen. 1857 kam der Cowper-Apparat, beruhend auf dem von Siemens neu erfundenen Regeneratorprinzip, auf. Neben dem erhitzten Winde, welcher gestattete, die Roheisenproduktion zu verdoppeln, ohne neue Schmelzöfen einzuführen, war es hauptsächlich die Erfindung der Eisenbahnen mit Lokomotivbetrieb, welche zum Aufschwunge der Eisenindustrie beitrug.

Das englische Flammofenfrischen oder der Puddelprozeß kam 1825 nach Deutschland (Rasselsteiner Hütte bei Neuwied), 1816 nach Schweden (Hüttenwerk Closter), 1820 nach Belgien (Seraing). Zu Wetter wurde 1828 der erste Puddelstahl hergestellt. In Lauchhammer versuchte man 1826 mit Torf zu puddeln. Faber du Faur zeigte, wie man mit Hochofengas puddeln könnte. Diese Erfindung verbreitete sich sehr rasch. Dagegen fand der von Schafhäutl erfundene mechanische Puddler wenig Anklang.

Auf dem Gebiete der Stahlfabrikation war das wichtigste Ereignis die Erfindung des Bessemerprozesses, geschmolzenes Roheisen durch Durchblasen von atmosphärischer Luft in flüssigen Stahl zu verwandeln. Dieser neue Prozeß, über welchen Henry Bessemer 1856 Mitteilung machte, übertraf alles bisher Dagewesene an Schnelligkeit, Leistungsfähigkeit und Billigkeit. 1860 nahm Bessemer ein Patent auf die jetzt noch übliche Form des Konverters. Durch Einführung des Bessemerprozesses stieg die Stahlproduktion einzelner Werke ganz unglaublich. Da sich aber bald herausstellte, daß nur sehr phosphorarmes Eisen für den Prozeß tauglich war, so würden nur einige Eisenbezirke Nutzen von der Erfindung gehabt haben, wenn nicht 1879 an die Seite des Bessemerprozesses das von Thomas und Gilchrist erfundene basische Konverterverfahren getreten wäre. Dieses Verfahren benutzt ein basisches Ofenfutter, wodurch der Phosphorgehalt der Erze nicht nur unschädlich, sondern sogar als Thomasschlacke nutzbar gemacht wird. Während das Bessemerverfahren seine Ausbildung namentlich in Schweden erfuhr, wurde das Thomasverfahren hauptsächlich auf deutschen Werken ausgebildet. Da phosphorreiche Erze namentlich in Deutschland, Frankreich, auch in England in großer Menge und Gleichmäßigkeit, ganz besonders aber in Luxemburg-Lothringen vorkommen, so wurde dieser Prozeß für diese Gebiete von besonderer Wichtigkeit. Die Weltproduktion an Thomasstahl betrug 1878 20 t, 1879: 2982, 1880: 50 000, 1881: 336 000, 1885: 945 317, 1890: 2 603 083, 1893: 3 638 556 t, wovon Deutschland mehr als die Hälfte liefert.

Schon Réaumur hatte 1722 angedeutet, daß man Stahl durch Einwirkung von Eisenerzen auf Roheisen müsse erhalten können. Auf diesem Wege stellte 1858 Uchatius den nach ihm benannten Stahl her. Die Herstellung von Stahl durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeeisen wandten zuerst die Brüder E. und P. Martin in Sireuil 1864 an, hatten aber erst Erfolg, als Siemens den Erfindern seinen Regenerativofen zur Verfügung stellte. Dieser Prozeß wird jetzt ebenfalls sowohl mit saurem, wie mit basischem Futter ausgeführt und hat an

Bedeutung stark zugenommen. Während 1886 in den Ver. Staaten 91,2 % des Stahles nach dem Bessemerverfahren und nur 8,8 % nach dem Martinverfahren gewonnen wurden, betrug 1890 das Verhältnis 87,8 zu 12,2 %, 1895 81,2 zu 18,8 %, 1902 62 zu 38 %. In England sind die betreffenden Prozentsätze 1886 69,3 zu 30,7 %, 1890 56,3 zu 43,7 %, 1895 47,1 zu 52,9 %, in Deutschland 1902 69,4 zu 31,6 %.

In den Vereinigten Staaten wurde der erste Bessemerstahl 1864 auf den Wyandotte Werken, Michigan, erblasen. In den nächsten Jahren wurden die ersten Stahlschienen gewalzt, während Eisenschienen schon 1844 gewalzt worden waren. Den ersten Martinofen errichtete F. J. Slate zu Trenton, N. J. 1868; Martinöfen mit basischem Betrieb wurden erst 1884 eingeführt. Thomasstahl in Konvertern wurde 1891 zu Chattanooga, Penn. erblasen, aber erst ein paar Jahr später beginnt die wirkliche ständige Erzeugung. In Belgien wurde schon 1864 auf den Cockerillschen Hütten der Bessemerprozeß eingeführt, der Martinprozeß kam zuerst 1872 zu Sclessin, das Thomasverfahren 1879 zu Angleur in Anwendung. In Österreich wurde die erste Bessemerhütte 1862 zu Turrach in Obersteiermark erbaut.

In den letzten Jahren hat man Hochöfen von ganz außergewöhnlicher Leistungsfähigkeit erbaut. Die Carnegie Steel Comp. hat zu Duquesne, Pennsylvanien, Hochöfen errichtet von 30 m Höhe, 6 m Kohlensackdurchmesser, mit 10 Formen. Die höchste Leistung 1898 war 720 t an einem Tage. Die Ohio Steel Co. erbaute dann zwei Öfen zu Youngstown mit 36,6 m Höhe. In Deutschland macht der größte Ofen auf den Werken in Bruckhausen täglich 500 t Eisen, mehr machen die amerikanischen Öfen im Durchschnitt auch nicht. Die zuletzt in Amerika erbauten und projektierten Öfen sind aber wieder nur für ca. 300 t Tagesleistung konstruiert.

Der jüngste Fortschritt besteht in der besseren Ausnützung der Hochofengase, indem man dieselben, anstatt sie unter Kesseln zu verbrennen, in Gaskraftmaschinen direkt zur Krafterzeugung (Gebläse, Walzen) benutzt. 1894 und 95 wurden gleichzeitig in England durch Twaite und Gardener (Glascow) und durch Cockerill in Seraing (Belgien) mit 12 pferd. Motoren Versuche gemacht. In Deutschland begann der Hörder Verein, welcher nach einem Versuche mit einem 12 pferd. Motor direkt zu einem 1200 pferd. Motor überging. Sommer 1901 waren bereits in Europa 77 545 P.S. in Maschinen mit Hochofengas in Betrieb, die Zahl hat sich bis Sommer 1902 verdoppelt.

Zu erwähnen sind noch die in letzter Zeit angestellten Versuche, durch Elektrizität die Reduktion von Eisenerzen vorzunehmen.

Eisenerze.

Eisenerze finden sich in großer Menge auf der Erde. Man zählt zu den eigentlichen Eisenerzen nur die oxydischen Erze; hiervon kommen für die hüttenmännische Eisengewinnung hauptsächlich in Betracht: die Magnet-, Rot-, Braun- und Spateisensteine. Der Magneteisenstein, Fe_3O_4, mit 72,4 % Eisen, beschränkt sich auf die ältesten geologischen Formationen und bildet meist mächtige Lager oder Lagerstöcke. Die Erze halten fast stets mehr wie 50 % Eisen. Mitteleuropa ist arm an Magnetiten. In Deutschland kommen nur Magneteisensteine von Schmiedeberg, Berggießhübel, Rittersgrün und Schmiedefeld in Betracht. Magnetite finden sich und werden gewonnen in Böhmen, Tirol, Ungarn, Banat, in Sardinien, am Ural. Ganz ungeheure Lager von Magneteisenstein treten in Schweden (Gellivara und Grängesberg) auf und in den Vereinigten Staaten (New York, New Jersey, Pennsylvanien). Das Roteisenerz tritt kristallinisch auf als Eisenglanz (Elba, Ural) und derb als Roteisenstein oder Hämatit. Der Formel nach, Fe_2O_3, enthält Roteisenstein 70 % Eisen, die besseren Erze halten jedoch nur zwischen 40—60 %. Roteisensteine finden sich in der Urformation, in den ältesten Schiefern, aber auch in Kalk-, Grün- und Schalstein. Wie der Magnetit die Grundlage der Eisenindustrie Schwedens, des Urals und der Nordoststaaten von Nordamerika bildet, so ist der Roteisenstein das Fundament des Eisengewerbes z. B. des Lahn- und Dillgebietes, des Harzes; in England von Nord-Lancashire, Cumberland, Westmoreland, der Küstenländer des Mittelmeeres und einiger Gegenden von Nordamerika (Missouri, Virginien, Alabama, Tennessee, am oberen See). Unter Brauneisenerzen versteht man alle wasserhaltigen Eisenoxyde von brauner Farbe und braunem Strich. Für das Hüttenwesen kommt hauptsächlich nur der Limonit, $Fe_4H_6O_6$, in Betracht. Zu den Brauneisenerzen gehören auch die oolithischen Minette, Bohnerze, die Rasen- und Seeerze. Brauneisenerze finden sich in allen Formationen. In Deutschland kommen dieselben vor in der Gegend von Aachen, von Bergisch-Gladbach, bei Schwelm, an der Lahn, im Taunus, Westerwald und am Hüggel bei Osnabrück. In Oberschlesien und Polen bilden die mulmigen tonreichen Erze die Grundlage der dortigen Roheisendarstellung. Die großartigen Oolith-(Minette-)Ablagerungen in Luxemburg-Lothringen sind erst durch den Thomasprozeß zu großer Bedeutung gekommen. Bohnerze finden sich bei Ilsede und Salzgitter. Brauneisenerze in größeren Mengen kommen noch in Österreich (Böhmen, Mähren, Kärnten, Steiermark),

Frankreich, Polen und Großbritannien (Northamptonshire, Lincolnshire etc.) vor. Spateisenerze, $FeCO_3$, mit 48,3 % Eisen, kommen häufig mit anderen Karbonaten zusammen vor. Man unterscheidet kristallinischen Spateisenstein, Toneisenstein und Kohleneisenstein. Spateisenstein ist häufig durch Kies verunreinigt. Spateisensteine bilden die Grundlage der Eisengewinnung im Siegerlande, am Mittelharz und Thüringen; Kohleneisensteine im Ruhrkohlenbecken. Die Hauptförderung Österreichs besteht in Spateisensteinen (Steiermark, Kärnten und andere Alpenländer). Auch in den Pyrenäen gibt es Spateisensteine. Toneisensteine sind von größter Bedeutung für die englische Eisenindustrie (Cleveland-Distrikt, Nordstaffordshire); die Kohleneisensteine für Schottland. Ton- und Kohleneisensteine werden auch in Ohio gefördert.

Größere Eisenmassen finden sich noch auf der Erde in Gestalt von Meteoreisen, von denen die größten sind: das Pallaseisen von Krasnojarsk am Jenisei (800 kg), am Red River in Louisiana (1500 kg), am Bendigo in Brasilien (8500 kg), zu Otumba in Peru (15 000 kg) und das Diskoeisen von Ovifak in Grönland (40 000 kg). Diese Eisenmassen sind viel zu selten und ihrer Menge nach zu gering, um für die Eisengewinnung in Betracht zu kommen, wenn auch in einem vereinzelten Falle ein oder das andere Stück verarbeitet worden ist.

Rohmaterial für die Eisengewinnung bildet außer den natürlichen Erzen noch der Laugereirückstand von der Verarbeitung von Kupferkiesen (Kiesabbrände).

Die Bedeutung einiger europäischer Eisenerzlager zeigte Vogt[1]) durch folgende Berechnungen. Im Bilbao-Distrikt (Spanien) wurden vor 1800 ca. 20 Mill. t Eisenerz gewonnen, 1800—1860 ca. 3 Mill. t, 1860—1897 75 Mill. t, also rund 100 Mill. t Erz mit 50—52 % Eisen. In Steiermark sind einige 100 Mill. t Erz noch vorhanden; die Minettefelder von Luxemburg werden auf 300 Mill. t, die von Lothringen auf 2000 Mill. t Erz mit 36 % Eisen geschätzt. Ganz ungeheure Eisenerzmengen liegen noch in Schweden: Grängesberg, Svappavara, Gellivara, Kirunavara-Luossavara. Letzteres Lager ist das großartigste der Welt und enthält allein 1500—2000 Mill. t Erz.

Grängesberg hat	45 000 qm	×	150 000 t pro m Tiefe,	62 %	Eisen,
Svappavara	45 000 „	„	180 000 t „ „ „	60 %	„
Gellivara	200 000 „	„	750 000 t „ „ „	63 %	„
Kir.-Luossavara	425 000 „	„	1,9 Mill. t „ „ „	65 %	„

1) Z. f. prakt. Geol. 1898, S. 378.

Gewinnung des Eisens.

Das Eisen wird aus seinen Erzen, den Oxyden oder Karbonaten durch Reduktion mit Kohle oder Kohlenoxyd im großen gewonnen. Das so erhaltene Eisen ist aber nicht rein, sondern enthält mehr oder weniger Kohlenstoff und andere aus den Erzbestandteilen herrührende Beimengungen (Mangan, Silicium, auch meist Schwefel, Phosphor). Für die Beschaffenheit des Eisens sind erstere Körper (Kohlenstoff, Mangan, Silicium) bestimmend, hauptsächlich der Kohlenstoff, nach dessen Gehalt die Benennung und Einteilung der Eisensorten sich richtet. Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 2,3 % schmilzt bei 1050—1250 ° und ist spröde, Eisen mit weniger Kohlenstoff ist auch bei gewöhnlicher Temperatur dehnbar. Ersteres ist das Roheisen, letzteres das schmiedbare Eisen, welches wieder von zweierlei Art sein kann, je nachdem es durch plötzliche Abkühlung härtbar ist und dann die Bezeichnung Stahl führt, oder diese Eigenschaft nicht zeigt und dann Schmiedeeisen genannt wird. Die Härtbarkeit wird im allgemeinen durch einen höheren Kohlenstoffgehalt bedingt und die *Form* der Kohlenstoffverbindung. Schmiedeeisen ist das verhältnismäßig reinste Eisen. Je nachdem das schmiedbare Eisen in flüssigem oder teigigem Zustande erhalten wird, unterscheidet man Flußeisen und Schweißeisen.

Im Jahre 1876 wurde in Philadelphia durch eine internationale Kommission die nachstehende Einteilung der Eisensorten festgesetzt:

Eisen

- Roheisen (Gußeisen) (leicht schmelzbar, nicht schmiedbar)
  - Weißes Roheisen (ohne Graphit)
  - Graues Roheisen (mit Graphit)
- Schmiedbares Eisen (schmiedbar, schwer schmelzbar)
  - Flußeisen (in geschmolzenem Zustande erhalten)
    - Flußstahl (härtbar)
    - Flußschmiedeeisen (nicht härtbar)
  - Schweißeisen (in teigigem Zustande erhalten)
    - Schweißstahl (härtbar)
    - Schweißschmiedeeisen (nicht härtbar).

Während man jetzt fast ausnahmslos das schmiedbare Eisen aus Roheisen gewinnt, kannte man bis zur Erfindung des Hochofenprozesses nur den *direkten* Weg der Erzeugung aus reichen reinen Erzen. Bis weit in das Mittelalter hinein stand der *direkte* Prozeß fast allein in Anwendung. Dieses Verfahren war die sogenannte *Rennarbeit* (rennen = rinnen, schmelzen).

Das Verfahren, welches die ältesten Völker zum Eisenschmelzen anwandten, ist zwar nicht genau bekannt, es wird und kann aber nicht viel anders gewesen sein, als das, welches heute noch von unkultivierten Völkern Afrikas, von den Indern etc. betrieben wird. Nach 5. Moses 4, 20 muß man schließen, daß die Ägypter einen Ofen beim Eisenschmelzen benützt hätten, welcher große Hitze erzeugte; also haben sie jedenfalls Blasebälge benutzt, deren Verwendung auch Homer in seinen Gesängen erwähnt. Die einfachsten Öfen in ihrer ursprünglichsten Form bestanden, ebenso wie heute noch an der Westküste Indiens, aus einem 0,6—1,2 m hohen runden Schachte, welcher unten 0,25—0,3 m, oben 0,15—0,3 m weit ist. Derselbe ist aus Ton aufgebaut und hat unten zwei Öffnungen, die eine zur Einführung des Gebläses, die andere zum Abfluß der Schlacke. Die Blasebälge sind Säcke aus Ziegenfell mit einer Düse aus Bambusrohr. Das Erz wird abwechselnd mit Holzkohle aufgegeben. Nach mehreren Stunden erhält man einen porösen Eisenklumpen, welcher ausgeschmiedet wird. Ähnliche Öfen sind öfter gefunden und ausgegraben worden, so z. B. auf der schwäbischen Alp. Hier wurden bei Münsingen Reste einer allemanischen Niederlassung aus der ersten Zeit der Völkerwanderung aufgedeckt, dabei fand sich auch die Ruine eines Schmelzofens aus Kalkstein, daneben Bohnerze, Holzkohle von Buche und geschmolzene Massen mit 70% Eisen. Am Erzberge in Kärnten und in Belgien wurden Öfen aufgedeckt von 0,9 m Höhe und 1,2 m Weite, welche an einem Bergabhange eingegraben waren und nach der Talseite hin einen Kanal für den Eintritt der Verbrennungsluft hatten, die also mit natürlichem Luftzuge betrieben wurden.

Was uns Aristoteles (Meteorol. 4, 6) und nach ihm Plinius (hist. nat. 34, 40—42) überliefert, ist das einzige, was wir über die Eisengewinnung der Alten wissen. Die Römer bezeichnen mit Ferrum Eisen und ungehärteten Stahl; den gehärteten Stahl nannten sie Acies; der Name Chalyps kam später auf. Bei den Griechen war *Σίδηρος* und *Χάλυψ* gleichbedeutend, wirklich gehärtetes Eisen bezeichneten sie mit *στόμωμα*. Bei den alten Griechen war das chalybische Eisen das berühmteste. Plinius (hist. nat. 34, 41) sagt: „Es gibt viele Arten von Eisen", dem serischen gebührt unter allen der Preis (indischer Stahl); dann kommt das partische; auch das Eisen von Celtiberien und Cantabrien und das norische wird sehr geschätzt." Die Chalyber wuschen nach Aristoteles Eisenerz aus dem Sande der Flüsse, verschmolzen es für sich im Ofen oder, wenn es besser werden sollte,

nahmen sie aufbereitetes Erz und setzten einen Stein Pyrimachus (wahrscheinlich Lava) zu. Hieraus ergibt sich, dass Eisen in Herden nach Art der Rennfeuer oder in Stücköfen, also nicht durch doppelte Arbeit, gewonnen wurde; sie erhielten dabei direkt schmiedbares Eisen. Aristoteles erwähnt mit wenigen Worten die Darstellung des indischen Eisens, welches jedoch durch einen doppelten Schmelzprozeß gewonnen wurde, indem man in niedrigen Schachtöfen ein luckiges Floßeisen erzeugte, welches das Material zu dem eigentlichen Frischprozesse abgab. Bei letzterem erzielte man einen nicht mehr schmelzbaren Klumpen. Durch wiederholtes Niederschmelzen erzeugte man auf diese Weise, allerdings mit großen Eisenverlusten, ein reines hartes Eisen. Das Frischen muß ebenfalls mit starkem Windstrome vorgenommen worden sein. Diodor berichtet nach Posidonius, daß die Celtiberer, welche eine berühmte Eisensorte lieferten, zunächst halbgare Stücke herstellten, diese in die Erde vergruben und aus dem zurückbleibenden Kerne ein vorzügliches Waffenmaterial herstellten. Das Vergraben hatte den Zweck, die schlackigen Teile zerfallen zu lassen und zur Absonderung zu bringen.

Die Eisengewinnung machte bis ins Mittelalter gar keine Fortschritte. Wir bewundern die Leistungen auf dem Gebiete der Eisenverarbeitung, die Kunstwerke von Klingenschmieden, Plattnern, Kunstschmieden und Schlossern und müssen dabei sehen, daß die Art der Eisengewinnung am Anfang des 15. Jahrhunderts immer noch die primitive war, wie sie schon die Römer ausgeübt hatten. Bei uns wurde die Eisengewinnung meist von Bauern als Nebengewerbe betrieben, nur an Orten mit besonderem Reichtum an guten Erzen gab es gewerbsmäßige Eisenarbeiter.

Mit Anfang des 15. Jahrhunderts tritt ein Wendepunkt ein. In diese Zeit fällt die Erfindung des Eisengusses und der Übergang zum Hochofenbetriebe, d. h. der Übergang von der direkten zur indirekten Eisenerzeugung, also zur Roheisengewinnung. Hierfür war von wesentlicher Bedeutung die Benutzung der Betriebskraft des Wassers. Sie diente einmal zur Bewegung der eisernen Hämmer beim Ausschmieden der Luppen, d. h. also der beim alten direkten Prozesse gewonnenen halbweichen Eisenklumpen, dann aber zur Bewegung der Blasebälge, wodurch ganz andere Wirkungen erzielt wurden wie früher. Die verstärkte Windzufuhr bewirkte, daß aus dem Ofen, zunächst gegen die Absicht des Schmelzers, das Eisen nicht mehr in wachsartigem Zustande kam und sich nicht mehr mit dem Hammer schmieden ließ, sondern daß das Metall flüssig herauslief, bald erstarrte

und unter dem Hammer zersprang. Schmolz man jedoch dieses letztere Eisen ein zweites Mal, so verwandelte es sich in ein weißes weiches gleichmäßiger schmiedbares Eisen, welches besser war als das seither in Luppenfeuern oder Stücköfen bereitete. Dieser Übergang von der direkten zur indirekten Erzeugung veranlaßte einen Ortwechsel der Eisenindustrie. Dieselbe zog sich aus den Wäldern und von den Berghöhen hinab in die Täler an das Wasser; an Stelle der kleinen Schmelzöfen entstanden größere Öfen in Hüttengebäuden mit Wasserrädern, Blasebälgen, Pochwerken und schweren Hämmern. Die Produktion war ebenfalls eine ganz andere wie die in den kleinen Rennfeuern. Bis zum Jahre 1500 war die Umwandlung fast vollzogen.

Während wir nun über den Stand der Metallurgie der anderen Metalle am Anfang des 16. Jahrhunderts durch die Schriften von G. Agricola (De re metallica, De veteribus et novis metallis, De natura fossilium, Bermannus), V. Biringuccio (Della pyrotechnica 1540), Matthesius (Sarepta 1548) ausgezeichnet unterrichtet sind, beschreiben dieselben Autoren die Gewinnung des Eisens weniger eingehend.

Der Stand der Eisengewinnung am Anfang des 16. Jahrhunderts war folgender: Als Vorbereitung für die Verschmelzung der Eisenerze war die Röstung als besondere Operation (zum Austreiben der Kohlensäure und Wasser, zum Mürbemachen des Erzes, höhere Oxydation, zur Entfernung von Schwefel und Arsen), die jetzt der Hochofen mit besorgt, von großer Wichtigkeit, sie wurde allgemein ausgeführt in freien Haufen, Stadeln oder Öfen. Als Brennstoff diente nur Holzkohle. Die Verwendung der Steinkohle war Anfang des 16. Jahrhunderts noch äußerst beschränkt. Zur Eisengewinnung standen in Anwendung: Rennherde, Stücköfen, Blauöfen und Hochöfen. Wie schon angegeben, erhielt man in den Rennfeuern und Stücköfen ein zu einer Luppe zusammengebackenes schmiedbares Produkt, im Hochofen dagegen flüssiges Roheisen, welches erst durch eine zweite Operation, das Verfrischen, in Schmiedeeisen oder Stahl umgewandelt werden konnte. Hochofenbetrieb fand sich Anfang des 16. Jahrhunderts nur vereinzelt, z. B. im Rheingebiet, in Anwendung. In allgemeinem Gebrauche standen dagegen noch Rennherde und Luppenfeuer, die meist aus einer einfachen Grube aus losen Steinen bestanden, um Kohle und Erz zusammenzuhalten, und mit Blasebälgen betrieben wurden. Aus diesem einfachen Prozeß der deutschen Luppenfrischerei bildeten sich später allmählich zwei besondere Methoden heraus: die schlesische und die pfälzische Rennarbeit.

Bei ersterer wird das Erz unmittelbar auf gares Eisen verschmolzen, bei letzterer erbläst man erst eine rohe oder halbgare Luppe, die dann in einem zweiten Feuer zu garem Eisen verschmolzen wird.

Neben den Rennherden treten Anfang des 16. Jahrhunderts niedrige Schachtöfen auf unter dem Namen: Stück-, Blau-, Plaa-, Wolfs- oder Bauernöfen. Die Rennherde genügten nämlich nicht, sobald es sich um unreine, schwer schmelzbare Erze handelte, diese mußten länger in der Reduktionszone bleiben und erforderten höhere Temperatur. Man erhielt in den Stücköfen ebenfalls Klumpen von schmiedbarem Eisen, sie waren aber größer als die Luppen aus den Rennfeuern. Die Öfen hatten viereckigen Querschnitt, offene Gicht zum Einschütten, eine Höhe von 2,4 m. Die Vorderseite des Ofens, die Brust, war mit Lehm verschlossen; sie wurde jedesmal geöffnet, um die Stücke herauszunehmen. In Steiermark sollen diese Stücköfen schon einige Jahrhunderte vorher in Gebrauch gekommen sein.

Auch als man den Stückofen höher und weiter baute, blieb der Prozeß auf weiche leichtschmelzige Erze angewiesen, man sah sich deshalb genötigt, den Schmelzraum im Ofen zusammenzuziehen, um die Hitze steigern zu können; dadurch entstand flüssiges Eisen und Schlacke, die sich im Tiegel des Ofens sammelte und die man durch Abstechen ablaufen ließ. So entstanden die Öfen, in denen man ununterbrochen fortblasen konnte, in Nord- und Mitteldeutschland Blauöfen, d. h. Blaseöfen, in Steiermark Plaaöfen genannt. Man konnte also nach Belieben, d. h. je nach der Windführung, eine Luppe schmiedbares Eisen oder aber flüssiges Roheisen erzeugen. Solche hohe Schachtöfen (die Blauöfen hatten 4,2 m Höhe), in denen nur flüssiges Eisen hergestellt wurde, kamen im 16. Jahrhundert von Deutschland nach den Alpenländern unter dem Namen „Deutsche Floßöfen“. Sie hatten rechteckigen Querschnitt und geschlossene Brust, wurden alle $1^1/_2$—2 Stunden abgestochen und gaben dabei jedesmal 75—100 kg Eisen. Der erste wurde in Urtl 1580 errichtet; die Floßöfen erhielten in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts runden Querschnitt.

Bei den eigentlichen Hochöfen erweiterte man den Raum unter den Windformen und, weil im Tiegel kein Platz für das flüssige Eisen und die Schlacke war, verwandelte man die Tiegelöfen in Sumpföfen, d. h. man baute Öfen mit offener Brust und einem Vorherde, durch den man mit Werkzeugen von außen in den Ofen gelangen konnte, um Ansätze zu entfernen. Man brauchte also nicht immer abzustechen. Die offene Brust war das charakteristische Merkmal für die alten Hochöfen. Die Höhe der Hochöfen betrug im 16. Jahr-

hundert 4,8—5,4 m. Im Siegerlande gab es schon lange Hochöfen. 1444 werden 29 „Blasehütten“ angeführt, also selbständige Hochofenwerke. Die Siegerländer Öfen, aus Naturstein mit Sandsteinausfütterung, hatten 5,7—6,0 m Höhe. In Ilsenburg wurde 1546 ein Hochofen errichtet. Sonst waren Hochöfen nur in der Rheingegend, Eifel, Mosel üblich, in Sachsen, Böhmen, Schlesien gab es keine, sie kamen Mitte des 16. Jahrhunderts nach England, Ende desselben nach Schweden.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen sollen nachstehend die Fortschritte in der Periode von 1500—1800 bei den einzelnen Prozessen: Direkter Prozeß, Hochofenbetrieb, Frischen, Stahlbereitung etc. gesondert betrachtet werden.

Der direkte Prozeß der Eisengewinnung lieferte in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts in Rennfeuern und Stücköfen die Hauptmenge des Eisens, aber auch selbst im 17. Jahrhundert war diese Art der Eisengewinnung die verbreitetste Art selbst in fortgeschritteneren Ländern Europas. 1778 waren in Deutschland in Thüringen und am Harz noch je ein Luppenfeuer, in Schlesien 1780 noch 17, 1814 noch 4 in Betrieb. Wie schon angegeben, entwickelten sich aus dem deutschen Luppenfeuer die schlesische und pfälzische Methode, die sich sehr lange hielten. Sehr viel in Anwendung stand eine andere Modifikation, die sogenannte Catalanschmiede oder die französische Luppenschmiede, namentlich in Südfrankreich, den Pyrenäen und den baskischen Provinzen. Sie hat sich in den Pyrenäen bis Anfang des 19. Jahrhunderts gehalten. Der Unterschied gegen die deutsche Rennarbeit besteht darin, daß man dort Erz mit Kohlenstaub gemischt im Schmelzofen selbst scharf röstet, so daß diese zusammenbacken, erst dann folgt darauf die Schmelzung. Man benutzte früher überall zunächst Hand- und Tretbälge, dann mit Wasser getriebene lederne Blasebälge, zwischen 1616 und 1667 fanden in den Pyrenäen Wassertrommelgebläse Eingang. In den zylindrischen Öfchen erhielt man zunächst nur Luppen von 4—6 kg Gewicht, durch Verwendung der mit Wasser betriebenen Gebläse erzeugte man größere Luppen. In den Pyrenäen schmolz man 1650 sechs Luppen zu je 40—60 kg in 24 Stunden, 1667 durch Vertiefung des Herdes fünf Luppen zu je 80—85 kg. In England versuchte man 1729 bei Whitehaven das Ausschmelzen von Eisenerzen mit Koks im Flammofen, was aber nicht gelang. Am Anfang des 18. Jahrhunderts standen sehr viel Luppenfeuer deutscher Art in den Kolonien Nordamerikas in Betrieb, auch noch am Anfang des 18. Jahrhunderts, ebenso in den Pyrenäen

und Schweden. In Rußland gingen 1770 noch 300 Bauernöfen auf Sumpferze.

Auch die Ausführung des direkten Prozesses in Stücköfen hielt lange Zeit an. Die in Schweden früher viel benutzten primitiven Bauernöfen waren Stücköfen, ebenso die sogenannten Slovakenöfen, welche in Siebenbürgen, Ungarn, Walachei bis ins 19. Jahrhundert benutzt wurden. In Steiermark fand Stückofenbetrieb bis Ende des 18. Jahrhunderts statt. Die mittlere Höhe der Öfen betrug 4,2 m.

Inbetreff der Weiterentwicklung der Eisengewinnung im Hochofen bis zum Jahre 1800 ist zunächst zu erwähnen, daß man zuerst den Wind durch ein Loch eines Steines, d. h. ohne Windform, in den Ofen blies. Schon Anfang des 16. Jahrhunderts führte Teichmann in Andreasberg kupferne Formen ein. 1697 wurden dann auf dem Harz zuerst eiserne Formen angewandt. Von wesentlicher Bedeutung für den Hochofenprozeß war die Verbesserung der Gebläse. 1620 wurden am Harz an Stelle der ledernen die Holzblasebälge eingeführt, die zwar auch noch unvollkommen, aber doch wesentlich besser waren wie die anderen. Die Benützung des Wassertrommelgebläses war schon erwähnt. Im 17. Jahrhundert sind auf dem Kontinent infolge des 30jährigen Krieges Fortschritte in der Hochofenpraxis fast gar nicht zu verzeichnen. In England ging man zu Öfen mit rundem Querschnitt über und erhöhte die Öfen bis auf 9 m. Das Profil des Ofens zeigte Tonnenform ohne eine eigentliche Trennung zwischen Rast und Schacht. Die Öfen hatten, mit Ausnahme der Floßöfen in Süddeutschland und Oberitalien, alle offene Brust. In das 17. Jahrhundert fallen auch die ersten Versuche, Eisenerze im Hochofen mit Steinkohlen zu verschmelzen. In Belgien hatte Octavius de Strada 1627 bereits Versuche gemacht, mit Kohle, die er besonders vorbereiten (koken) wollte. Der Kardinal Wolsey hatte schon 1528 Bleierze mit Steinkohlen zu verschmelzen versucht. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts wird in England von verschiedenen Seiten die Verkokung der Kohle und die Kohlenschmelzerei in Angriff genommen, jedoch ohne Erfolg. Der erste, welcher wirklich größere Mengen brauchbares Eisen mit Steinkohle herstellte, war Dud Dudley 1619. Derselbe verkaufte im Jahre 1623 die Tonne zu 80 Mark, während Holzkohleneisen 120—140 Mark kostete. Er produzierte wöchentlich 7 Tonnen. Die Steinkohlenschmelzerei scheint aber bald wieder eingegangen zu sein, denn nach 1657 wird nichts mehr davon erwähnt. Dudley selbst ging zu Grunde wie Papin. Die Dampf-

maschine hatte auch keinen unmittelbaren Erfolg und blieb im 17. Jahrhundert ohne Bedeutung für die Eisenindustrie. In Rußland wurde der erste Hochofen 1628 bei Tula erbaut, die Eisenindustrie im Ural begann 1699. Anfang des 18. Jahrhunderts hatte sich auch der runde Hochofenquerschnitt in Nordeuropa eingeführt. Die Öfen in Frankreich, Deutschland, Belgien, Schweden waren 7 m hoch, die englischen durchschnittlich 8—8½ m. Svedenborg (De ferro 1734) macht folgende Angaben über die Produktionen der verschiedenen Öfen: die alten schwedischen gaben in 24 Stunden 600—800 kg, die neuen 1400—3000 kg, die englischen 1600 kg, ein Lütticher 1700, in Norwegen 800, in Sachsen 1500—3000, am Harz (6,6—7,2 m) 1400—1700, ein Floßofen in Kärnten 1800 kg.

Im Jahre 1713 begann Abraham Darby mit Kohlen, die er vorher verkokte, im Hochofen zu schmelzen und stellte Guß und Masseln her. 1735 gelang es seinem Sohne Abraham Darby ebenfalls, mit Koks Eisen zu erblasen, aber auch er konnte mit Koks allein die Schmelzung nicht durchführen. Das glückte erst in den vierziger Jahren seinem Schwiegersohn Rich. Ford. Hier auf der Hütte in Coalbrookdale war also das Problem der Koksverhüttung vollkommen gelöst. Darby und Ford stellten 1750 eine Newcomensche Dampfmaschine zum Betriebe der Holzblasebälge auf. Nach und nach kamen 7 Hochöfen auf Coalbrookdale in Betrieb, wodurch das Werk die größte Eisenhütte der Welt wurde. Die Öfen machten 1754 im Tage 3 t Eisen, also viel mehr wie die englischen Holzkohlenöfen. Auf dem Kontinente wurde der erste Koksofen 1767 zu Sulzbach bei Saarbrücken in Betrieb gesetzt, man erhielt täglich 800 kg Roheisen, der Koksbetrieb wurde aber nach zwei Jahren wieder eingestellt. Infolge der Konkurrenz der Kokshochöfen erhöhte man Ende des Jahrhunderts die englischen Holzkohlenöfen, um größere Produktionen zu erzielen, auf 12 m (1792), in Südwales auf 18,6 m (1800), in Glamorshire sogar auf 19,5 m. In Frankreich kam Ende des 18. Jahrhunderts in Creuzot ein 12 m hoher Ofen nach englischem Muster in Betrieb. In Deutschland war man stark zurückgeblieben, die Öfen machten nur 8—10 t in der Woche. Den Anfang der modernen Eisengewinnung machte 1796 Gleiwitz (und später die Königshütte) mit einem 12,9 m hohen Kokshochofen.

Die Einführung der Dampfmaschine in England ermöglichte die Benutzung der weit vollkommeneren Zylindergebläse, die 1768 von Smeaton erfunden waren, wodurch z. B. die Produktion eines Holzkohlenofens mit 294 t im Jahre 1740 auf 546 t 1788 hinaufging.

Rußland führte ebenfalls sofort englische Zylindergebläse ein. In Belgien stellte Armand 1800 die ersten 12 t Roheisen mit Koks her.

Beck gibt folgende wöchentliche Erzeugungen von Hochöfen am Ende des 18. Jahrhunderts:

Johann Georgenstadt	5,01 t
Heinrichsgrün (Böhmen)	6,12—6,5 „
Königshütte (Harz)	9,25 „
Königsbronn (Württemberg)	15,03 „
Söderfors	17—18 „
Torgelow (Pommern)	20 „
Siegen	23—24 „
Sibirien	33,3 „

Der Koksverbrauch nach Hermann betrug am Ende des 18. Jahrhunderts:

Sibirischer Ofen	$1^1/_{15}$—$1^2/_3$	t Kohle auf 1 t Eisen
Siegener „	$1^3/_5$	„ „ „ 1 „ „
Steiermark	$2^4/_7$—$2^3/_4$	„ „ „ 1 „ „
Turrach (Krain)	$4^1/_{12}$—$4^1/_6$	„ „ „ 1 „ „
Articol & Alivard	$2^2/_5$—$2^4/_5$	„ „ „ 1 „ „

Die 1620 eingeführten Holzblasebälge wurden im ganzen 18. Jahrhundert noch benützt, 1724 wurden in Gera die Doppelbälge, 1780 das Windkastengebläse erfunden. Letzteres sollte als billiger Ersatz des viel wirksameren 1768 von Smeaton erfundenen Zylindergebläses dienen. Eine Dampfmaschine von James Watt hatte 1776 in Soho zum ersten Male die Blasebälge einer Eisenhütte zu treiben.

Zur Gewinnung von Schmiedeeisen mußte man, um aus dem flüssigen, dann spröden Hochofeneisen ein geschmeidiges Eisen zu erzielen, ein oxydierendes Schmelzen in Herden, den Frischprozeß, einführen. Bei der alten Rennarbeit fand nur ein Ausheizen der Luppe in Löschherden, aber kein eigentliches Frischen statt. Eine Zwischenstufe bildete das Verfahren in Steiermark und die Osemundschmiede in Schweden, wo man die Deule (Luppen) der Stücköfen unter Zusatz von kohlenstoffreicherem Roheisen verfrischte. Der Ausdruck „frischen" sollte die Absicht andeuten, das Roheisen, welches als etwas Verdorbenes galt, wieder frisch zu machen. Das Frischen geschah in vielen Abarten (deutsche, steirische, wallonische, englische Methode), namentlich bildeten sich drei Modifikationen aus: die Einmalschmelzerei (Salzburg, Tirol, Oberitalien). Da man bei uns graues Roheisen nicht auf einmal verfrischen konnte, entstand die deutsche Frischarbeit oder Aufbrechschmiede in Baden und Schwaben, die bald in Europa der wichtigste Prozeß wurde.

Die Wallonschmiede nimmt Ausheizen und Frischen in zwei verschiedenen Herden vor; sie wurde in der Eifel erfunden und nahm namentlich in Frankreich, England und Schweden große Ausdehnung an. Alle, auch die modernsten, Frischprozesse haben den Zweck, den überschüssigen Kohlenstoff und sonstige Beimengungen aus dem Roheisen zu entfernen. Am Ende des 18. Jahrhunderts stellen sich die Resultate der verschiedenen Frischmethoden in bezug auf Ausbringen und Kohlenverbrauch für 1000 Pfund Roheisen nach Angabe von Marchers wie folgt:

Steirische Wallonschmiede . .	642	Pfund	Ausbringen,	457	Kubikfuß	Kohle
Deutsche Frischschmiede . .	800	„	„	360	„	„
Märkische Osemundschmiede .	560	„	„	430	„	„
Kärtner Schmiede	908	„	„	369	„	„
Luppenfeuer auf Korsika . .	255	„	„	217	„	„

Trotz der Kokshochöfen konnte sich die Eisenproduktion Englands nicht heben, solange Holzkohle zum Verfrischen gebraucht werden mußte; deshalb versuchten die Engländer auf alle Weise Eisen mit Steinkohlen zu frischen, bis 1780 jedoch mit wenig Erfolg. 1783 nahm Cort ein Patent auf einen Schweißofen und 1784 sein Puddelpatent, obwohl P. Onions 1783 ein ganz ähnliches Verfahren sich schützen ließ. Jedenfalls hat Cort den Puddelprozeß schon 1783 angewendet. Cort ließ in einen Flammofen mit muldenförmigem Boden flüssiges Roheisen einfließen, erhitzte bei Luftzutritt und rührte, bis Aufkochen der Masse stattfand, dann wurde weiter gerührt, bis die Luppe gar war. Der Puddelprozeß wurde sehr geheim gehalten, erst 1800 erschien eine Abbildung des Ofens. Durch Corts Erfindung erst entwickelte sich die großartige Eisenindustrie von Südwales. Puddelversuche in Lauchhammer 1795 und in Kärnten mit Holz mißlangen.

Die Stahlbereitung war ursprünglich, solange man Eisen und Stahl als schmiedbares Produkt direkt aus den Erzen erzeugte, mehr eine Sache des Zufalls. Man lernte aber auch bald den Prozeß so zu leiten, daß mit Sicherheit Stahl erzeugt wurde. Agricola und Biringuccio beschreiben Stahlprozesse, wie sie sich bis in die neueste Zeit erhalten haben. Man stellt ein flüssiges Eisenbad, „den Sauer" her, bringt ein Stück einer Luppe zur Zementation in den Sauer, ein anderes Stück inzwischen zum Schweißen vor die Form, welches dann ausgeschmiedet wird. Man zementiert also weiches Schmiedeeisen in einem Roheisenbade. Durch Bildung von Garschlacke wird der Sauer allmählich auch gar und teigig. Hieraus entstand

die Kärtner Rohstahlarbeit. Älter war die Siegener Rohstahlarbeit. Die Stahlfabrikation stand bis zum 1. Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts auf sehr tiefer Stufe. Der meiste Stahl wurde direkt aus Erzen gemacht (Alpen, Pyrenäen, Nordspanien, Südfrankreich), nur bei speziellen Roheisensorten, wie in den Alpen und im Siegerlande, gab Rohstahlprozeß guten Stahl. Der Abbrand war dabei sehr groß, er betrug bis 50 %. Neben der Stahlbereitung in Frischherden spielte die Stahlbereitung durch Rückkohlung von Schmiedeeisen am Anfang des 18. Jahrhunderts eine Rolle. Die Zementstahlfabrikation im heutigen Sinne war Anfang des 16. Jahrhunderts nicht in Anwendung, wohl aber eine Oberflächenhärtung geschmiedeter Sachen, denn Lazarus Ercker (Aula subterranea) gibt an: „Wie denn das Eysen in langwieriger starker Hitze mit harten oder buchenen Kohlen, ohne Abgang, geglüht zu gutem Stahl kann gemacht werden." 1627 war in Piemont bereits eine bedeutende Zementstahlindustrie im Gange, Mitte des 17. Jahrhunderts auch in England. Größeren Umfang erlangte die Zementstahlindustrie erst mit Anfang des 18. Jahrhunderts. Réaumur studierte 1721 die Gewinnung des Zementstahls genauer, stellte ein rationelles Zementierpulver zusammen, konstruierte Brennöfen und Zementierkisten etc. Réaumur empfahl auch durch Einrühren von altem Schmiedeeisen, Nägeln etc. billigen Stahl zu erzeugen.

Mitte des 18. Jahrhunderts machte Benjamin Huntsman, ein Uhrmacher, die Erfindung des Tiegelgußstahls (um 1740). Die Erfindung war von weittragendster Bedeutung für die ganze Eisenindustrie. Es handelt sich bei der Gußstahlgewinnung nicht um die Erzeugung von Stahl, sondern um die Reinigung und Umwandlung in ein gleichartiges Produkt. Man verwandelte Schweiß- und Zementstahl in Gußstahl einfach durch Umschmelzen in feuerfesten Tiegeln mit bestem Koks im Windofen. Das Verfahren wurde so geheim gehalten, daß bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts England allen Gußstahl allein herstellte.

Die Eisenindustrie im 19. Jahrhundert erreicht eine ungeahnte Höhe. Zunächst ist es der Steinkohlenbetrieb, welcher bei der Roheisenerzeugung die Holzkohle ziemlich verdrängt und ganz andere Leistungen ermöglicht. In der zweiten Hälfte sind es aber namentlich die Flußeisenprozesse, welche das Schweißeisen zurückdrängen. Man könnte sagen, mit dem Jahre 1856, dem Jahre der Erfindung Bessemers beginnt das Zeitalter des Stahls. Großen Einfluß gewinnt in der letzten Hälfte die Hüttenchemie sowohl zur Begründung einer wissenschaftlichen Eisenhüttenkunde wie zur Kontrolle

des Betriebes. Namentlich in der letzten Zeit dieser Periode sind mehrere chemisch-metallurgische Verbesserungen von einschneidender Bedeutung gewesen. Die Leistungen der Eisenindustrie in quantitativer und qualitativer Hinsicht sind am Ende des 19. Jahrhunderts erstaunlich. Wesentlich für die Weiterentwickelung war die Einführung der Eisenbahnen mit Dampfmaschinenbetrieb, die Verwendung des Eisens zu Geschützen und Panzerungen und ferner zu Bauzwecken (Brücken, Häuser).

Der direkte Prozeß der Eisengewinnung, diese älteste und einfachste Methode, tritt im 19. Jahrhundert mehr und mehr in den Hintergrund. Um die Mitte des Jahrhunderts hatte sie nur noch einige Bedeutung in Nordamerika und in den Pyrenäen. In den Vereinigten Staaten waren sogar noch 1882 68 sogenannte Katalanfeuer (modernisierte deutsche Luppenfeuer) in Betrieb, welche im Jahre 48354 t Stabeisen erzeugten. Die Feuer bedingen reine Erze sie arbeiten mit großem Brennstoffaufwand und großem Eisenverluste. Auf Korsika waren Ende der achtziger Jahre noch zehn Rennherde in Betrieb; und in Brasilien erzeugen jetzt noch 100—150 solcher Öfchen 1600 t Eisen im Jahre. Auch die andere Form der ältesten Eisenerzeugung, der Stückofenbetrieb, hat sich bis in die neueste Zeit in Einzelfällen erhalten, so in Siebenbürgen, Ungarn, Bosnien, Finnland und der Türkei. Außerdem steht die direkte Eisenbereitung in kleinen Herden jetzt noch bei den Naturvölkern Asiens und Afrikas in ihrer ursprünglichen Form in Anwendung.

Nach 1870 versuchte Wilhelm Siemens den direkten Eisengewinnungsprozeß in anderer Weise in seinem Flammofen zur Ausführung zu bringen. Erz sollte mit Flußmitteln zu einer eisenreichen Schlacke schmelzen, aus welcher durch Kohle das Eisen in kompakter Form ausfallen und als Luppe gewonnen werden sollte. Dieser sogenannte Präzipitationsprozeß wurde 1877 zu Towcester im großen probiert, 1883 bei Pittsburg. Aus dem Eisenerz wurden von 50—60 % nur 43—46 % ausgebracht und der Kohlenaufwand betrug 3,25 t auf 1 t Blöcke. Das Verfahren war unökonomisch, das Produkt dagegen befriedigend.

Neuerdings taucht der direkte Eisengewinnungsprozeß wieder in anderem Gewande auf, nämlich als elektrische Eisengewinnung. In den letzten Jahren hat namentlich Stassano in Darfo in Oberitalien Versuche mit dem Verfahren, die Elektrizität zum Schmelzen, d. h. Reduzieren der Erze zu benutzen, angestellt, jedoch ohne ökonomischen Erfolg. Auch bei einigen anderen Versuchen sind auf diese Weise

brauchbare Produkte erhalten worden. In ökonomischer Hinsicht ist die Frage aber noch nicht entschieden.

Ein wesentlich anderes Bild zeigt die indirekte Eisengewinnung.

Der Hochofen und Hochofenbetrieb hat im Verlaufe des 19. Jahrhunderts einige sehr einschneidende Veränderungen erfahren. Das wichtigste Ereignis ist unzweifelhaft die Einführung des erhitzten Windes.

Was die Vorbereitung der Erze betrifft, so ging man gegen 1820 von der Röstung im Freien zur Röstung in Öfen über; in Creuzot erbaute man einen verbesserten Röstofen mit drei Rosten. 1851 kamen bei Dannemora die Westmannschen Röstöfen auf.

In England war man schon bei Beginn des 19. Jahrhunderts fast ganz zum Koksbetrieb der Hochöfen übergegangen. 1806 zählte man dort unter 161 Hochöfen nur noch 2 Holzkohlenöfen und schon 97 % des Eisens war mit Koks erblasen, der letzte Holzkohlenofen wurde 1829 ausgeblasen. England marschierte an der Spitze der Eisenindustrie. In Frankreich blieb der eine Hochofen in Creuzot der einzige bis 1818, wo zu St. Etienne ein zweiter errichtet wurde. Auch in Deutschland führte sich der Koksbetrieb nur langsam ein. Zu dem 1796 errichteten Gleiwitzer Koksofen kamen 1802 zwei weitere auf der Königshütte, 1805 einer auf Hohenlohehütte, 1808 auf Antonienhütte, 1809 und 1821 Königshütte. In Rheinland-Westfalen waren Versuche, mit Koks zu schmelzen, 1790 auf der Gutehoffnungshütte gemacht worden, aber ohne Erfolg, und noch in den vierziger Jahren konnte man nur 12 % Koks zuschlagen. Auf der Saynerhütte bei Neuwied fand 1820 ein Probeschmelzen mit Koks statt. Hayingen bezog seit 1825 regelmäßig Koks. 1836 wurde auf der Loherhütte Müsener Spateisenstein mit Koks verschmolzen. Im Saarbezirk wurde 1840 in Geislautern, 1841 in Rheinböllern, 1842 in Neunkirchen Koksbetrieb eingeführt. In Westfalen ging erst 1847 ein Ofen der Truppacher Hütte ganz auf Koks. Im Ruhrbezirk wurde der erste Koksofen 1848 auf der Friedrich-Wilhelmshütte in Mühlheim erbaut. Seit 1850 sind bei uns nur noch Koksöfen erbaut worden. Noch im Jahre 1837 wurden in Preußen 90,4 % des Eisens mit Holzkohlen allein erblasen; 1851 jedoch waren 25,6 % mit Koks erzeugt; 1852: 38,9 %, 1855: 47,2 %, 1860: 70 %, 1861: 91,7 %, 1870: 97,74 %. In Belgien kam durch John Cockerill zu Seraing 1823 der erste Kokshochofen in Betrieb (14,4 m Höhe, 3,6 m Kohlensack), er erzeugte täglich 10 t Eisen, was als erstaunliche Leistung galt. 1836 waren schon 15, 1838 32 Koksöfen in Betrieb. In

Österreich wurde der erste Koksofen 1821 zu Darowna in Böhmen errichtet, Wittkowitz erhielt 1830 eine Koksofenanlage.

Etwas anders war die Entwicklung der Eisenindustrie in Amerika. Die ersten Hochöfen wurden 1809 und 1810 von Deutschen angelegt, 1811 waren schon 10 Hochöfen vorhanden. Hier vollzog sich der Übergang der Holzkohlenperiode zur Periode der Verhüttung mineralischer Brennstoffe in den dreißiger Jahren, er war in den vierziger Jahren bereits beendet. Hier ist es namentlich der Anthrazit, der mit der Kohle in Wettbewerb tritt. Schon 1806 wurden von Firmstone, 1824 und 1828 von P. Rittner Versuche mit Anthrazit allein, 1815 zu Maryland mit Anthrazit und Holzkohle gemacht. Einen Erfolg erzielte jedoch erst 1830 Geißenhainer in Anthrazitöfen mit großer Windpressung. Die 1839 gegründete Lehigh-Crane-Eisengesellschaft führte dauernden Anthrazitbetrieb durch. Sehr wesentlich für den Erfolg waren auch hier die englischen Zylindergebläse. Bituminöse Kohle verwandte man mit Erfolg zuerst 1837 in Maryland. Der Koksbetrieb entwickelt sich erst nach 1841, aber sehr langsam, um so schneller die Anthrazitschmelzung. In derselben Zeit nahm auch in England in Südwales die Eisenindustrie einen Aufschwung ebenfalls durch Benutzung des Anthrazits. George Crane schmolz 1837 mit heißem Wind zu Yniscedwyn 1 t Roheisen mit weniger als 27 % Anthrazit. In Irland erlag die Industrie fast ganz, dagegen in Schottland stieg die Produktion ungeheuer durch Verwendung von rohen Steinkohlen und der 1801 von Mushet entdeckten Blakbanderze. Hierdurch entstand eine ganz neue Industrie in Schottland (in den dreißiger Jahren). Mit Blakband konnte man wöchentlich 90 t Eisen statt früher 60 wöchentlich erschmelzen und brauchte statt 1—1½ t Kalk nur 0,3—0,4 t. Das war der direkte Erfolg des warmen Windes. Die Tonne Eisen kostete nur noch 40 Mark.

Trotz aller Konkurrenz hat sich dagegen in Skandinavien infolge des unerschöpflichen Holzreichtums Holzkohlenbetrieb bis jetzt weiter erhalten.

Die wichtigste Erfindung für den Hochofenbetrieb war die Erhitzung des Windes. Sie gestattete die Erzeugung der doppelten Eisenmenge in denselben Schmelzöfen. Der Erfinder ist James Neilson, welcher 1829 den entscheidenden Versuch auf den Clyde-Eisenwerken ausführte. Er mußte zunächst den Rohrstrang durch den Wind selbst erhitzen, dadurch erzielte er nur eine Erwärmung auf 150°, trotzdem wurde schon ⅓ des Kokses gespart. Mit kaltem Winde hatte er auf 1 t Eisen 8,05 t Koks gebraucht, 1830 bei einer Windtemperatur

von 150° nur 5,2 t. Man sparte also auf 1 t Eisen $2^3/_4$ t Koks. Mit den von Neilson konstruierten Heizkästen gelang es, den Wind bis 315° zu erhitzen. Der Erfolg war noch günstiger, als er statt Koks rohe Kohle nahm, der Kohlenverbrauch reduzierte sich von 18 auf 5. Die Verwendung des warmen Windes, mit dem übrigens 1835 bereits alle schottischen Hütten schon versehen waren, war deshalb die unmittelbare Veranlassung zum Aufblühen der schottischen Eisenindustrie. Die nächsten Fortschritte bestanden in der Konstruktion besserer Erhitzungsapparate. Neilson konstruierte verschiedene Röhrenapparate, wovon die bekanntesten die sogenannten Calder-Apparate sind. Von Herder in Freiberg (1833) stammt ein ganz wirkungsvoller Kastenapparat, von Faber du Faur, der 1831 schon seine Versuche begann, ein Röhrenapparat, den er auf der Gicht aufstellte und mit Hochofengas heizte. Dieser Wasseralfinger-Apparat hatte 32 Röhren. Bei einem Versuch 1832 mit warmem Winde ergab sich eine Ersparnis an Brennmaterial von 25%, an Ausbringen aus dem Erz von 4,5%, Erhöhung der Wochenproduktion um 32,2%. In Sachsen, Württemberg und Baden wurde Warmwind 1832 und 1833 auf mehreren Hütten eingeführt, 1833 zu Malapane, 1836 zu Gleiwitz, wo mit Calder-Apparaten und Wind von 150—200° 25% Koks erspart und 14,4% mehr erzeugt wurden. In einem schwedischen Holzkohlenofen zu Brefven betrug 1833 die Ersparnis an Brennstoff 40%. Die Winderhitzung geschah in den fünfziger Jahren in Westfalen in Apparaten mit Ringröhren oder in Wasseralfinger-Apparaten mit flachen Röhren (nach Langen). Ende der fünfziger Jahre kamen in England und auf dem Kontinent Erhitzer mit gußeisernen Heizröhren, die sogenannten Pistolenapparate, stark in Aufnahme. 1857 nahm Alfred Cowper ein Patent auf einen Winderhitzungsapparat, welcher auf dem neu erfundenen Siemensschen Regenatorprinzip beruhte. Den ersten Erfolg erzielten diese steinernen Cowper-Apparate 1860 und 1861 auf der Hütte von Ormesby. Der Wind erreichte hier die bisher unerhörte Temperatur von 620° C. (während Anfang der sechziger Jahre die sonstige Erhitzung des Windes 300—375° betrug). Es wurde eine um 20% höhere Temperatur und große Koksersparnis hierdurch erzielt. Die Apparate waren damals noch mit Steinkohlenfeuerung versehen; auf den Clarence-Werken benutzte man dann Gichtgase zur Heizung, 1862 wurden zuerst auf dem Kontinent Cowper-Apparate auf der Friedrich-Wilhelmshütte bei Siegburg aufgestellt. Da sich in den Cowper-Apparaten durch Hochofenstaub leicht die engen Züge verstopfen, so konstruierte

Whitwell 1865 etwas abgeänderte Steinapparate, die 1867 zuerst zu Stockton on Tees zur Verwendung gelangten. Sie hatten an Stelle der durchbrochenen Steinausfütterung vertikale Zugkanäle, ließen sich sehr leicht reinigen, boten aber weniger Erhitzungsfläche für den Wind wie die Cowper-Apparate. Die zu erreichenden Windtemperaturen betrugen nur 600°. Anfang der siebziger Jahre waren noch mehr eiserne wie steinerne Winderhitzer in Gebrauch, sie gestatteten eine Erhitzung bis 500° und waren in der Anlage viel billiger. Damals waren die Cowper-Apparate noch ziemlich mangelhaft, sie waren nur 6 m hoch. Ihre Leistungsfähigkeit stieg aber sofort, als man sie höher baute, bis 20, 22 m und mehr, die Erhitzung stieg auf 800° sie sind heute allen anderen Konstruktionen überlegen. Man braucht für jeden Hochofen zwei Stück, den einen, welcher durch die Hochofengase angewärmt wird, den andern, durch den der zu erwärmende Wind streicht. Neuerdings sieht man auch pro Ofen 3—4 Cowper-Apparate vor.

Die Konstruktion, der Betrieb und die Leistungsfähigkeit der Hochöfen hat im Verlaufe des 19. Jahrhunderts eine gewaltige Veränderung erfahren. Schon im ersten Jahrzehnt des Jahrhunderts begann man die Bedeutung der Windzufuhr und die Wichtigkeit der Gebläsemaschinen besser zu würdigen. Man erkannte wohl die Überlegenheit der eisernen Gebläse, behalf sich aber mit hölzernen Bälgen und doppelten Kastengebläsen, weil sie in der Anlage billiger waren; diese konnten aber an Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit mit den eisernen Gebläsen nicht konkurrieren. Der Vorsprung der englischen Eisenindustrie beruht zum Teil mit auf den besseren Gebläsen.

Über die Abmessungen, den Kohlenverbrauch und die tägliche Erzeugung einiger Hochöfen am Anfang des 19. Jahrhunderts macht Hassenfratz folgende Angaben:

	Höhe	Kohlensack-durchmesser	Kohlenverbrauch	Ausbringen
A) Holzkohlenöfen:				
Steirische u. Kärtner Öfen	5,4— 9,0 m	1,12—2,25 m	95—299 %	1,75—5,6 t
Sibirische Öfen	7,2—12,3 „	2,00—3,4 „	115—321 „	6,2—31,5 „
Joh. Georgenstadt . . .	5,9 „	1,40 „	168 „	2,5 „
Schmalkalden	6,2 „	1,57 „	195 „	2,9 „
B) Koksöfen:				
Creuzot	11,61 „	—	230 „	2,5 „
Gleiwitz	11,93 „	3,45 „	240 „	2,1 „
Englische Öfen	9,7—20,4 „	3,7—4,4 „	260—350 „	2,5—6,0 „

In England baute man immer größere und weitere Öfen. In den zwanziger Jahren betrug die Höhe ca. 16 m, der Kohlensack-

durchmesser 5,5 m, die wöchentliche Produktion 90—100 t Puddeleisen. Seit Anfang des Jahrhunderts blies man mit zwei Formen, nach 1823 mit drei Formen. Der Hochofen von Neath Abbey hatte 18,9 m Höhe und 3,36 m Durchmesser im Kohlensack. Mit dem Beginn in der Anthracitschmelzerei (1837) bekamen die Öfen zylindrische Schächte und fünf Windformen; die Höhe der Öfen betrug in Südwales 13,5—16,5 m, in einem Fall 18,6 m mit 5,7 m Kohlensack- und 3 m Gichtdurchmesser; die Produktion stieg auf 120 t wöchentlich, anstatt 90 t früher. In den fünfziger Jahren suchte man den Kohlenverbrauch herunter, die Produktion gleichzeitig weiter herauf zu bringen, man benutzte deshalb heißeren und stärker gepreßten Wind und verbreiterte die Öfen und namentlich die Gicht. In England gab es Hochöfen mit 120—150 cbm Inhalt, in Schottland und Wales 1860 solche bis 230 cbm. Die Höhe der Öfen erreichte 1858 19,9 m. Über die weitere Steigerung von Fassungsraum und Höhe in den sechziger Jahren macht Gruner[1]) Angaben:

1861	Hochofen	in	Tornaby,	18,3 m	Höhe,	362 cbm	Inhalt,	tägl. Produktion
1864	„	„	Southbank,	24,7	„	450	„	—
1866	„	„	Cleveland,	29,0	„	430	„	46,2 t
1868	„	„	Cleveland,	29,0	„	736	„	52,5 „
1870	„	„	Clarence,	24,4	„	700	„	60,0 „
1870	„	„	Oremesby,	27,5	„	1165	„	—

Die Produktion stieg bis 1870 in Einzelfällen bis auf 63 t, der Kohlenverbrauch blieb aber immer derselbe, nämlich 1125 kg auf die Tonne Eisen.

Eine weitere interessante Übersicht gibt Beck,[2]) die Erzeugung pro Tag und Ofen in England, berechnet aus der Gesamtjahreserzeugung und der Anzahl der in Betrieb befindlichen Öfen:

1750	. . 0.55 t	1870	. . 30,00 t
1800	. . 3,50 „	1875	. . 34,00 „
1810	. . 6,16 „	1880	. . 46,43 „
1820	. . 7,83 „	1885	. . 57,61 „
1830	. . 7,40 „	1890	. . 64,62 „
1840	. . 12,00 „	1895	. . 75,79 „
1850	. . 13,63 „	1899	. . 78,00 „
1860	. . 18,00 „		

Während die Öfen früher nur aus dickem Mauerwerk bestanden, umgab man 1824 in England einen Hochofen mit eisernen Schienen. Dann baute Althans auf der Sayner Hütte einen Ofen, der ganz

1) Anal. Studien über den Hochofen 1875.

2) Geschichte des Eisens V. 964.

in Gußplatten eingehüllt war. Ebenso erhielten 1826 der Ofen zu Wetter und 1829 ein Ofen zu Rüblinghausen eiserne Mäntel. In den vierziger Jahren führte man auch bei uns mehrere Windformen ein, machte das Ofengestell freistehend, indem der Schacht, aus schwachem Rauhgemauer bestehend und mit Eisenblechpanzer umgeben auf Tragsäulen ruhte. Diese sogenannten schottischen Öfen kamen 1854 in Ruhrort und Stieringen an der Saar in Anwendung. In Rheinland und Westfalen benutzte man daneben immer noch sogenannte belgische Öfen mit dickem Rauhgemäuer in Form einer vierseitigen abgestumpften Pyramide. 1864 wurde in Mühlheim am Rhein ein sogenannter Raschette-Ofen mit rechtwinkeligem Querschnitt, wie sie für das Kupferschmelzen gebraucht wurden, in Betrieb gesetzt, der Versuch schlug aber fehl. In den sechziger Jahren kam die Wasserkühlung für Gestell und Rast, die bereits 1853 in Mühlheim angewandt worden war, mehr in Aufnahme. Büttgenbach baute 1865 Öfen in Neuß, die nur noch aus dem feuerfesten Kernschacht bestanden und keinen Blechmantel mehr hatten. Nach 1870 ging man mehr und mehr davon ab, den inneren Ofen in ein dickes Rauhgemäuer einzuschließen, es hielten Blechmäntel und Eisenringe das schwache Mauerwerk zusammen. 1874 setzte Schlink in Mühlheim a. Ruhr den Kernschacht direkt in einen Blechmantel; auf der Ilseder Hütte wurden schon 1864, in Gleiwitz 1873 allein nur noch eiserne Bänder, wie es jetzt zur Regel geworden ist, um den Hochofenschacht gelegt. Einen Schritt noch weiter ist Burgers bei den vor einigen Jahren auf dem Vulkan bei Duisburg erbauten Öfen gegangen, indem er an Stelle der sonst bei neueren (amerikanischen) Öfen für die Kühlung von Rast und unterem Schachtteil üblichen Kühlkästen, das ganze Stück des Ofens zwischen Gestell und oberem Schacht aus verschraubten, mit Wasser gekühlten Eisenplatten herstellt, die mit Schamottesteinen innen bekleidet sind.

Bis in die siebziger Jahre benutzte man in Europa nur belgische und englische Schamottesteine, jetzt nimmt man bei uns einheimische; 1887 kamen die Kohlenstoffziegeln auf, die seit 1890 allgemeiner für Gestell und Bodenstein benutzt werden. Sehr wesentlich ist die Kühlung von Gestell und Rast, die jetzt überall durch Kühlkästen oder Kühlplatten besorgt wird.

Die wichtigste und erfolgreichste Verbesserung am Hochofen erzielte Fritz Lürmann durch die Einführung seiner Schlackenform. Als aus den Stücköfen die Hochöfen entstanden, hatte man den Ofen vorn offen gelassen und einen Vorherd angebaut, um immer

Eisen ausschöpfen und das Ofeninnere von Ansätzen befreien zu können. Lürmann schloß die Brust und legte unter den Windformen eine mit Wasser gekühlte Form zum Abzapfen der Schlacke an, die anfangs nur aus einer Platte mit eingegossenem Rohre bestand, an deren Stelle später wirkliche Wasserformen angewandt wurden. Die Einrichtung kam zuerst 1866 auf der Georgs-Marienhütte bei Osnabrück zur Verwendung und verbreitete sich 1867 schon in Deutschland und Amerika. Die Schlackenform gewährt gleichmäßigeren Ofengang, der Ofen wird weniger angegriffen, der Abstich ist leichter, man kann mit stärkerem Winde blasen, ohne daß wie früher ein Durchbruch durch den Vorherd stattfindet. Die Produktion ging hierdurch überall in die Höhe. Jetzt hat auch das Abstichloch für Eisen Wasserkühlung erhalten.

Die bei der Roheisengewinnung entstehenden kohlenoxydreichen Gichtgase ließ man zunächst nutzlos verbrennen. 1811 benutzte Aubertot dieselben zu Heizzwecken, indem er sie zur Zementstahlbereitung verwendete; dasselbe versuchte Faber du Faur, dem es 1837 gelang, mit den abgeleiteten Gichtgasen Eisen zu frischen. Letzterer hatte zu Wasseralfingen schon 1831 den Röhrenapparat zur Winderhitzung mit Hochofengas geheizt. In den vierziger Jahren verschloß man die Gichtöffnung mit einem Deckel und setzte einen eisernen Trichter ein. Der später eingeführte Parrysche Trichter, dessen Modell zuerst 1851 auf der Londoner Ausstellung zu sehen war, war unten durch einen beweglichen Kegel verschlossen. In Deutschland führte man in den fünfziger Jahren allgemein das Gas ab. Neben dem Parryschen Trichter entstanden manche andere Konstruktionen. Die viel bessere Langensche Glocke, die sehr rasch Verbreitung fand, wurde 1861 zuerst auf der Friedrich-Wilhelmshütte bei Siegburg probiert. Da beim Begichten aber immer noch ein Teil der Gase entweicht, so hat man in den letzten Jahren vielfach doppelte Gichtverschlüsse konstruiert, die namentlich da in Anwendung sind, wo mechanische Begichtung stattfindet. Während ein Teil der Gichtgase zur Erhitzung der Winderhitzungsapparate dient, verbrannte man den Überschuß unter Dampfkesseln. 1895 versuchten der Hörder Verein, Cockerill in Seraing und Thwaite in Wishaw die bessere Ausnutzung der Gichtgase in Gasmaschinen, was zu sehr günstigen Resultaten führte. Der Gasmotor nutzt doppelt so viel Wärme aus wie die Dampfmaschine. Im Sommer 1900 waren schon Gichtgasmotoren mit 37720 PS., davon 28760 in Deutschland, in Betrieb, 1901: 77545 (Deutschland 54465 PS.), 1902 soll sich

die Zahl wieder verdoppelt haben. Zu diesem Zwecke erfahren die Gichtgase eine vorherige Reinigung in Trockenwaschern oder Waschkästen mit Zentrifugalreinigern.

Der für den Betrieb des Hochofens nötige Brennstoff, das Holz, wurde zuerst in Meilern, in den dreißigern Jahren schon in Holzverkohlungsöfen vorgerichtet. Die Kohle verkokte man auch zuerst in Haufen, dann zwischen Mauern, schließlich in Öfen, so z. B. 1837 in Creuzot, wo man auch zuerst Staubkohle verwandte. In den fünfziger Jahren kamen verschiedene Koksofensysteme auf, darunter Semet- und François-Öfen, die von den viel benutzten Appolt-Öfen übertroffen wurden. In den sechziger Jahren kamen Coppé-Öfen mit liegender Retorte in Gebrauch, die 1879 von Otto durch Anbringung von Lufterhitzungskanälen in den Wänden verbessert wurden. 1883 kamen Semet-Solvay-Öfen auf. Die Koksöfen mit Nebenproduktgewinnung wurden in Frankreich durch Knab eingeführt, sie kamen 1881 als Hüsener-Öfen bei uns in Anwendung. 1882 erfand Hoffmann seinen Regenerativ-Koksofen. Am meisten Verbreitung besitzen jetzt die Otto-Hoffmann-Öfen.

Von den Produkten des Hochofens ist noch die Schlacke zu erwähnen. Dieselbe wird meist durch Einlaufenlassen in Wasser granuliert, ein Teil davon wird auf Schlackenzement, ein sehr großer Teil auf Schlackenziegeln verarbeitet. Schlackenwolle wird nicht mehr hergestellt und das Tempern von Schlackenstein geschieht nur ganz wenig noch.

Die Fortschritte des Hochofenbetriebes zeigen sich am besten in den Leistungen. Auf dem Kontinent galt in den fünfziger Jahren eine Tageserzeugung von 25 t als Ausnahmsleistung.

Auf der Ilseder Hütte erzeugte ein Ofen:

1864	35,5 t
1865	50,0 „
1870	55,0 „
1880	110,0 „
1885	144,0 „
1890	192,0 „
1895	226,0 „
1899	244,0 „

Ein schwedischer Holzkohlenofen:

1833	2,78 t
1874	9,85 „
1898	13,35 „

Im Maximum 35,83 t.

Auf den Edgar Thomson-Werken bei Pittsburg:

1876	77 t	1886	207 t	
1877	93 „	1889	315 „	
1880	134 „	1890	428 „	
1882	183 „	1897	700 „	(Duquesne).

Die deutschen Hochöfen hatten gegen 1870 16—18 m Höhe und 5 m im Kohlensack; sie haben jetzt 20—22 m, 6 m, ca. 400 cbm Inhalt bei 3 m Gestellweite. Im Minetterevier 23 m, 6,5—7,25 m, 3,5—4 m im Gestell und 4—5 m an der Gicht.

Die größten amerikanischen Öfen haben

Edgar Thomson-Werke 1896:

27,45 m Höhe, 6,10 m Kohlensack, 4,88 m Gicht, 3,96 m Gestell, 8 Formen.

Duquesne 1897:

30,48 m Höhe, 6,70 m Kohlensack, 5,18 m Gicht, 4,28 m Gestell, 10 Formen.

Die höchste Leistung im Duquesne-Ofen betrug 771,8 t.

Im Gegensatz zu den schwedischen Holzkohlenöfen ist in Amerika in Ashland ein Ofen mit 18,3 m Höhe und 96—105 t Tagesproduktion in Betrieb, dieser wird noch übertroffen von dem 1900 in Vares (Bosnien) angeblasenen mit $21^1/_4$ m Höhe und 115 t Maximalproduktion.

Eine andere Übersicht über die Zunahme der Abmessungen deutscher Kokshochöfen gibt Lürmann:

	Höhe m	Gichtweite m	Kohlensack-durchmesser m	Gestellweite m	Inhalt cbm
1796 Gleiwitz	12,9	1,25	3,45	0,8 × 0,6	49,8
1804 Königshütte	13,3	1,22	3,66	0,92 × 0,59	51,9
1840 „	15,2	1,83	4,24	0,82 × 0,36	104,0
1853 Hörde	16,1	3,14	5,02	1,25 × 0,95	169,2
1865 Ilseder Hütte . . .	17,4	3,80	5,00	1,88	208,9
1867 Georgs Marienhütte .	17,1	4,18	5,18	2,20	219,1
1876 Gutehoffnungshütte .	21,0	3,4	5,5	2,1	293,5
1886 Hörde	19,15	3,5	6,0	2,5	325,6
1888 Ofen mit freistehendem Gestell Bruckhausen	23,0	4,05	6,4	3,1	434,0

Das Verfrischen des Roheisens zu Schweißeisen (Schmiedeeisen, Stabeisen) hatte wie erwähnt gegen Ende des 18. Jahrhunderts in England eine bedeutende Verbesserung erfahren dadurch, daß man im Flammofen mit Steinkohle frischte. Dieses Flammofenfrischen, der sog. Puddelprozeß, blieb in den beiden ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts auf England beschränkt. Durch dieses Verfahren entstand eine Massenfabrikation von Schmiedeeisen, die England einen Vorsprung vor anderen Ländern sicherte. Man betrieb die Puddelöfen mit 2 Formen, die (durch Bradley schon 1802) mit Wasser gekühlt wurden. 1816 ersetzte Baldwin Rogers den Herd im Puddelofen durch eine eiserne Platte, die mit Eisenoxyd geschützt war. Durch diese Einrichtung in Verbindung mit der

garenden Herdmasse bez. einem Flußmittel erzeugte Rogers 1818 20—24 t Schweißeisen pro Woche an Stelle von 8 t in den anderen Öfen. Die Puddelöfen erhielten in den zwanziger Jahren einen Mantel von Eisenplatten; für graues Roheisen wurde das Schlackenpuddeln, für Feineisen oder luckiges Floß das trockene Puddeln (ohne Schlackenzusatz) verwandt. Der Roheiseneinsatz betrug 125 bis 200 kg. Das Einschmelzen dauerte 20 Minuten, das Frischen oder Puddeln 40—45 Minuten, die Schweißperiode oder das Luppenmachen ca. 50 Minuten. Der Puddelprozeß kam erst 1825 nach Deutschland, wo er auf der Rasselsteiner Hütte bei Neuwied eingeführt wurde. Puddelwerke entstanden in demselben Jahre bei Düren, Wetter in Westfalen, 1827 Alf an der Mosel. In Frankreich hatte Hayingen 1810, Creuzot 1818 Puddelöfen erhalten. 1820 entstand die Puddelanlage in Seraing, 1826 in Wittkowitz. 1816 ging der Prozeß nach Schweden und Pennsylvanien. 1817 wurde in Amerika rohe Steinkohle zum Puddeln verwendet. — In der ersten Hälfte des Jahrhunderts erhielt sich auf dem Kontinent das Frischen mit Holzkohlen uneingeschränkt neben dem Puddeln, es war noch das wichtigste Verfahren zur Schmiedeeisenbereitung. Eine der wichtigsten Verbesserungen war die Anwendung von erhitzter Gebläseluft (100—200°), die 1834 in Königsbronn, Unterkochern, 1835 in Malapane und auf der Kreuzberger Hütte eingeführt wurde. In Malapane brachte man mit kaltem Wind aus 100 Pfund Roheisen 34,77 Pfund, bei heißem 78,14 Pfund aus, bei einem Brennmaterialverbrauch von 17,8 bez. 16,6 Kbfß. Der Frischherd wurde überwölbt, das Ausheizen geschah in einem anderen Herde. Diese sog. Lancashire-Methode gelangte in Schweden zu großer Bedeutung. Viel größere Fortschritte machte jedoch der Puddelprozeß. Das Feinen oder Weißmachen des grauen Roheisens ging jetzt dem eigentlichen Puddeln voraus, es geschah in Süddeutschland unter Zusatz garer Frischschlacke in Flammöfen. Faber du Faur verbesserte den Prozeß durch Einführung des Gasbetriebes. In den Alpenländern fand das Puddeln mit Holz Eingang, 1829 zuerst in Kärnten; 1826 puddelte man in Lauchhammer mit Torf, eine Methode, die später auch anderorts eingeführt wurde. 1834 gelang es in Prevali (Kärnten), mit Braunkohle zu puddeln. Die meiste Verbreitung fand die Erfindung Faber du Faurs, das Puddeln mit Hochofengas vorzunehmen. Statt des Schornsteins verwandte man ein Gebläse und benutzte die Flamme des Puddelofens zur Dampferzeugung. Faber du Faur empfahl weiter, da, wo keine Gichtgase zur Verfügung

standen, absichtlich Kohlenoxydgase (Generatorgas) zu erzeugen. Der Vorschlag wurde 1843 bei Zwickau ausgeführt. Nach 1850 tritt das Holzkohlenfrischen an Bedeutung hinter das Puddeln zurück, auch erwies sich das Steinkohlenpuddeln dem Puddeln mit anderen Brennstoffen überlegen. Es kamen in Aufnahme: geschlossene Feuerungen mit Unterwind und die Siemenssche Generatorfeuerung, die zuerst bei Schweißöfen angewandt wurde. Gaspuddelöfen wurden 1868 in Österreich, 1869 in Deutschland eingeführt. Mit Siemensschen Gasöfen sank in England der Kohlenverbrauch von 1200 kg pro Tonne auf 400 kg herunter. Die Ende der sechziger Jahre eingeführten Halbgasfeuerungen von Boëtius und Bicheroux erwiesen sich vorteilhafter als die Regeneratoren von Siemens; sie werden heute noch angewandt. Seit 1873 verwendet man in Nordamerika Naturgas zum Betrieb von Puddel- und Schweißöfen, der Betrieb mit Naturgas geht jedoch seit 1889 wieder zurück. Mit Petroleum wurde 1871 in Ohio gepuddelt, die Verwendung von Naphtarückständen hat ziemlich große Bedeutung in Südrußland erlangt.

Schon 1836 konstruierte Schafhäutl einen mechanischen Puddelapparat, derselbe führte sich aber nicht ein. Erst als die Konkurrenz des Bessemerstahls fühlbar wurde, kamen mechanische Puddler (1862) in Aufnahme (Lothringen). Namentlich in den siebziger Jahren versuchte man den Puddelofen leistungsfähiger zu gestalten durch Ersatz der mühseligen Handarbeit durch mechanische Einrichtungen. 1871 wurde in Amerika, 1872 in England Danks' rotierender Puddelofen eingeführt, er hielt sich in Ohio bis 1885. Es kamen auch Puddler mit beweglichen Krüken in Verwendung. Ein Tellerofen mit kreisförmigem Drehherd war der Ofen von Pernot (1874), welcher in Deutschland, Belgien, Frankreich, Österreich in Gebrauch war. 5 Pernotöfen sollten 20 gewöhnliche Puddelöfen oder 10 Danksöfen ersetzen. Die mechanischen Puddelöfen verschwanden alle wieder Ende der achtziger Jahre.

Das Frischen im offenen Herde mit Holzkohlen ist in Deutschland ganz verschwunden, dagegen steht es in Schweden infolge des außerordentlichen Holzreichtums des Landes noch auf alter Höhe, ebenso im Ural; in den Vereinigten Staaten geschieht es nur ganz vereinzelt noch.

Die Schweißeisenproduktion der Welt stieg beständig bis 1882, wo sie das Maximum von 9155 Kilotonnen erreichte. Im Jahre 1870 wurden neben 6749 Kilotonnen Schweißeisen erst 673 K.-T. Flußeisen erzeugt, 1882 dagegen schon 6199 K.-T., und im Jahre

1888 überflügelte das Flußeisen das Schweißeisen. Zunächst ersetzte das Bessemerflußeisen das Schweißeisen, wo hartes festes Material, z. B. Schienen, gebraucht wurden; das Puddeleisen behauptete sich noch dort, wo es auf Weichheit und Schweißbarkeit ankam; die Sache wurde aber ganz anders mit Einführung des Thomasprozesses, der namentlich im Martinofen ein besseres weiches Material liefert. Trotzdem sind auch heute die Puddelöfen noch keineswegs verschwunden. In Deutschland allein stehen ca. 1000 Stück noch im Betrieb.

Die Stahlerzeugung geschah am Anfang des Jahrhunderts auf dem Kontinent ausschließlich nach der Frischmethode in Frischherden, nur in England blühte die Zementstahlfabrikation aus schwedischem Stangeneisen. Die Engländer hatten auch noch das Monopol für Gußstahl. Auf dem Kontinent erzielten Erfolge in dieser Richtung namentlich die Gebrüder Poncelet in Lüttich und Friedr. Krupp durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Stabeisen im Tiegel. In England benutzte man Graphittiegel, 1812 stellte man jedoch auch Stahl im Flammofen her. 1811 hatte Krupp auf der Walkmühle bei Altenessen den Grund zu dem berühmten Stahlwerk gelegt, 1819 erfolgte die Erbauung der Gußstahlfabrik. Von Bedeutung für die Gußstahlfabrikation war die von Heath 1839 vorgeschlagene Verwendung von Mangankohlenstoffverbindungen. Einen Aufschwung in anderer Richtung nahm die Stahlerzeugung durch Einführung des Stahlpuddelns (1835 Frantschach in Kärnten, 1846 Siegen und Unna). Chenot versuchte durch Reduktion ganz reiner Erze Eisenschwamm zu erzeugen, der mit Kohlenpulver geschmolzen Gußstahl geben sollte; das Produkt war unrein und ungleichmäßig. Einen ähnlichen Prozeß führte Uchatius (1854) aus, indem er granuliertes Roheisen mit oxydischem Eisenerz (Spat) im Graphittiegel zusammenschmolz. Mit schwedischen und cumberländer Erzen gelang der Prozeß, blieb aber ohne Bedeutung. Die Weiterentwickelung des Gußstahls zeigt am besten ein Vergleich der von Krupp zu verschiedenen Zeiten vorgeführten Leistungen. 1851 auf der ersten Londoner Ausstellung war ein Block aus Tiegelstahl von 2,25 t ausgestellt, 1862 ein solcher von 20 t (aus 600 Tiegeln gegossen), 1867 in Paris erregte ein Gußstahlblock von 40 t das größte Aufsehen. 1847 stellte Krupp bereits Kanonen aus Gußstahl her, diese traten zuerst 1864 in Aktion und erwiesen sich namentlich 1866 und 1870 den Bronzegeschützen weit überlegen. 1851 gossen Meyer und Kühne in Bochum eine Gußstahlglocke von 2,5 t.

Ein ganz anderes Bild und andere Erzeugungsmengen lieferte der sogenannte Windfrisch- oder Bessemer-Prozeß. Im August 1856 hielt Henry Bessemer in Cheltenham einen Vortrag über einen neuen Stahlbereitungsprozeß, nach welchem „geschmolzenes Roheisen vermittels durchgeblasener atmosphärischer Luft in flüssigen Stahl, ja sogar in flüssiges Stabeisen verwandelt werden könne, ohne Anwendung von Brennstoff". Die Versuche in England schlugen fehl; das Urteil über den Prozeß auf dem Kontinent war meist ungünstig. Schinz wies 1856 schon nach, daß die Verbrennung des Kohlenstoffs und des Eisens allerdings die nötige Hitze lieferten, um das Bad flüssig zu halten. 1857 legte Bessemer die Windöffnung an den tiefsten Punkt des Frischapparates und konstruierte auf seinem Werk in Sheffield den ersten um eine seitliche Achse drehbaren Konverter. Er erkannte auch, daß ein phosphor- und schwefelfreies Roheisen die Vorbedingung zum Gelingen des Prozesses sei. Erst in Verbindung mit F. Göranson zu Garpenberg in Schweden gelang es 1858 wirklich reinen, schlackenfreien, gut schmiedbaren Guß herzustellen. Die Charge wog 0,8 t, der Abbrand betrug 12 %. Seit Juli 1858 stand der Bessemerprozeß dann zu Edskens ständig in Betrieb. Wedding sah den Prozeß 1860 in Sheffield, man verblies in $2^1/_2$ Stunden 1,25 t, der Abbrand betrug ca. 20 %. 1860 ließ sich Bessemer den Konverter in der Form der „Birne", die er heute noch hat, patentieren. Die Bessemerbirne hatte damals schon den abnehmbaren Windkasten, Luftzufuhr durch die hohle Achse und hydraulische Bewegungseinrichtung. Die Einsätze betrugen zuerst 0,5 t, dann 1 t, Bessemers neue Konverter faßten 1,5 t. Die von Brown benutzten Birnen 2,5—3 t. Im Jahre 1861 erbaute Krupp ein Bessemerwerk mit 4 Konvertern zu je 2,5 t, welches 1862 in Betrieb kam. In Österreich wurden Bessemeranlagen 1863 zu Turrach in Steiermark, in Heft 1864, in Neuberg 1865 errichtet. 1863 erhielt Hörde ein Bessemerwerk. 1864 waren in England bereits 11 Werke mit 36 Birnen tätig. Von dieser Zeit ab macht der Prozeß überall große Fortschritte. 1867 wurde an Stelle des Flammofens der Kupolofen zum Umschmelzen des Roheisens eingeführt. In England vergrößerte man die Konverter auf 5 t, nach 1870 auf 7,5 t. In dieser Zeit verschwanden auch die ursprünglichen kleinen stehenden Konverter (mit 2,3—3,9 t), die in Schweden noch benutzt wurden. Holley setzte 1868 an Stelle der bisher benutzten Böden die sogenannten Losböden, für sich herstellbare, leicht auswechselbare Böden. Diese kamen erst 1875 nach

Europa (Hörde). Dagegen stampfte man nicht mehr die Birnen mit Ganister (mit 93 % Kieselsäure) aus, sondern benutzte seit 1871 zur Ausfütterung feuerfeste Formsteine. Anfang der achtziger Jahre faßten die Konverter meist 10 t, sie sind seitdem bis zu 50 t in Einzelfällen gewachsen. Umgekehrt hat sich aber auch in der letzten Zeit die sogenannte Kleinbessemerei für Stahlgußwaren entwickelt und man benutzt dementsprechend kleine Konverter mit $^1/_8$—$^1/_2$ t Einsatz. Für den Großbetrieb kamen 1884 die Roheisenmischer auf, die sich seit 1889 stark verbreiteten, es sind große bewegliche, dem Konverter nicht ganz unähnliche Öfen mit Ein- und Ausguß, welche 250 t und mehr Roheisen aufnehmen, Unterschiede in der Zusammensetzung mehrerer Abstiche ausgleichen und die Entschwefelung des Einsatzes gleichzeitig besorgen. Man konstruiert sie als Roll- oder Kipp-Mischer.

Wie schnell die Entwickelung des Bessemerprozesses vor sich ging, zeigt folgende Tabelle der Erzeugung in Kilotonnen:

	1870	1880
England	215	1061
Deutschland	125	686
Frankreich	83	384
Österreich-Ungarn	29	106
Belgien	6	95
Schweden	6,6	35,3
Vereinigte Staaten	38	1091

Hemmend für die Entwickelung des Bessemerprozesses war der Umstand, daß man nur die teuren reinen phosphorfreien Erze zur Erzeugung von Bessemerroheisen verwerten konnte. Zahlreiche Entphosphorungsvorschläge wurden gemacht; man kannte auch den Weg, wie die Entphosphorung im Konverter vorzunehmen sei, nämlich durch basisches Futter. Kalk haftete aber nicht, das Futter zerfiel in der Hitze. Im Jahre 1878 gelang es dann Sydney Gilchrist Thomas, ein haltbares Futter herzustellen, indem er Kalk oder Magnesia mit Wasserglas versetzte, aber nur mit solchen Mengen, daß das Futter in der Hitze zusammenfrittete, ohne zu schmelzen. Dieses Futter war jedoch für technische Zwecke auch noch nicht recht haltbar. Das basische Futter bildete zwar die Grundlage des Verfahrens, eine weitere Bedingung aber war der reichliche Kalkzuschlag, um die Säuren zu binden und endlich das „Nachblasen“, um nach der vollständigen Entkohlung, unter Zusatz basischer Substanzen, den Phosphor zu entfernen. Der erste durchschlagende Erfolg wurde mit dem basisch ausgefütterten Konverter, also mit

dem Thomas-Prozeß, in Hörde und in Ruhrort erzielt. Thomas hatte mit seinem Vetter Gilchrist die ersten größeren Versuche auf der Bleavonhütte in England angestellt. Man fand bei uns in Deutschland, wo überhaupt die Ausbildung des Prozesses vor sich ging, daß man infolge der großen Schlackenmassen größere Konverter wählen müsse. Man benutzte als basisches Material gebrannten Dolomit und als Bindemittel Teer, um die Masse plastisch zu machen. Ursprünglich stampfte man das Futter in die Birnen ein, dann stellte man auch hier Ziegeln her und mauerte den Konverter aus, ebenso benutzte man Losböden. Der regelmäßige Betrieb begann in Hörde 1879 mit 2 Stück 4 t-Konvertern. 1879 begann Creuzot flüssiges Roheisen vom Hochofen direkt zu verblasen. Thomas stellte fest, daß namentlich Eisen mit mehr als 0,7 % Phosphor besonders für den Prozeß geeignet sei. In England blieb der Prozeß auf wenige Werke beschränkt, dagegen kamen in Deutschland 1879 in Hörde, Ruhrort, Hayingen, Neunkirchen, 1880 Rote Erde, Bochum, Burbach, 1879 in Österreich in Kladno, Wittkowitz, in Frankreich in Creuzot, Longwy, Joeuf, in Belgien in Angleur Thomasanlagen in Betrieb. 1882 waren im ganzen 40 Konverter, davon 25 in Deutschland, Ende 1883 schon 88 Thomasbirnen, davon 41 in Deutschland in Anwendung, mit 5—10, in Einzelfällen bis 15 t Inhalt. Der Grund, warum der Thomasprozeß in Deutschland so große Fortschritte machte, viel größere als in England, liegt in dem großen Reichtum phosphorreicher Erze in Luxemburg und nördlich des Harzes. Den Thomaswerken erwuchs durch Verwendung der Schlacke als Düngemittel in der Landwirtschaft ein großer Gewinn. 1895 produzierte Deutschland 600—750000 t Thomasmehl. In Deutschland waren 1901 98 Thomas-Konverter, meist von 12—20 t, und 28 Bessemer-Konverter, meist 8 t, vorhanden.

Weitere Angaben über das Verhältnis zwischen auf saurem und basischem Futter erblasenem Flußstahl finden sich im statistischen Teile.

Interessant ist die Entwickelung der Erzeugung von Fluß- und Schweißeisen in Deutschland.

	Schweißeisen Kilotonnen	%	Flußeisen Kilotonnen	%	Summe Kilotonnen
1877 . . .	1083	72	411	28	1494
1882 . . .	1586	60	1075	40	2661
1887 . . .	1625	48	1738	52	3363
1891 . . .	1481	39	2562	61	4043
1894 . . .	1139	24	3641	76	4783

Das Flammofen-Stahlschmelzen war von verschiedenen Seiten probiert worden, jedoch ohne Erfolg. Den Gebrüdern Emile und Pierre Martin gelang die Durchführung des Verfahrens auch erst, als sie 1864 zu Sireuil bei Angoulême den Siemensschen Regenerativofen benutzten. Das Flammofen-Stahlschmelzen wird deshalb als Siemens-Martin-Verfahren bezeichnet. Sie schmolzen Gußeisen ein und trugen in das Bad Schmiedeeisen und Stahlabfälle ein, die Badtemperatur betrug 1500—1800°, man ließ die Schlacke ab und stach dann ebenfalls einen Teil des Bades ab. Die ersten Einsätze betrugen nur 1,5—2 t. 1867 wurde in Firminy schon ein Ofen mit 3—3,5 t gebaut. Man erkannte gleich, daß der Siemens-Martin-Prozeß nur dort ökonomisch war, wo genügende Mengen Stahlabfälle zur Verfügung standen, nicht aber dort, wo man erst Schmiedeeisen erzeugen mußte. Neben diesem sogenannten Schrottprozeß war noch der Erzreduktionsprozeß (Siemens' Erzstahlprozeß) in Verwendung, welcher nur Roheisen und mehr oder weniger reduzierte Erze benutzen wollte, aber nie ohne Schrottzusatz ausgeführt werden konnte. Die Herdsohle des Martinofens bestand aus Quarzsand, das Gewölbe aus Dinassteinen. Die Anwendung des basischen Futters mit Dolomit und Teer begann schon 1879 in Creuzot und Terre Noire. Der basische Martinprozeß gestattet weit phosphorärmere Eisensorten zu verhütten als der Konverter. Beim Schrottverfahren setzt man 25 % Roheisen und 75 % Schrott ein, beim Erzprozeß 60 % Roheisen, 20 % Schrott und 20 % Erz. Der basische Martinprozeß liefert nun ein so weiches, gleichartiges, vorzügliches Produkt wie kein anderer Apparat. Die Flammofen-Stahlerzeugung ist deshalb seit 1880 beständig im Steigen begriffen. 1887 erbaute man Öfen mit 15 t, in Amerika bis 35 t, jetzt bis 50 t. Die Martinöfen werden jetzt auch mit Wassergas, mit Naturgas, mit Naphtharückständen betrieben. Seit 1895 sind mechanische Chargiervorrichtungen in Anwendung, sie kamen aus Amerika, auf dem Kontinent führte sie Lauchhammer ein. 1889 kam der Campbellsche kippbare Martinofen, 1895 der Wellmannsche Kippofen auf, beide werden namentlich in Amerika gebraucht. Seit 1893 hat in Deutschland und Österreich der basische Prozeß den sauren fast ganz verdrängt.

Um nun beim Martinverfahren entweder die Zeitdauer des Prozesses abzukürzen oder die Produktionsleistung zu steigern, oder aber auch um besondere Erz- oder Eisensorten verarbeiten zu können, sind in den letzten fünf Jahren einige abgeänderte Verfahren auf einzelnen Hütten in Gebrauch gekommen, die kurz erwähnt werden

müssen. Besteht der Einsatz des Martinofens aus sehr viel Roheisen, so geht die Entkohlung sehr langsam; um diese nun zu beschleunigen, wandte man den sogenannten Duplex-Prozeß an, der jedoch schon wieder verschwunden ist, d. h. man kombinierte Bessemer- und Martin-Prozeß, indem man in der Birne durch Verblasen das Silicium und den größten Teil des Kohlenstoffs entfernte und im Martinofen entphosphorte. Einen ähnlichen Zweck verfolgt das Verfahren von Pszcolka-Daelen, auch hier wird dem Martinofen bereits vorgefrischtes Roheisen übergeben. Flüssiges Roheisen vom Hochofen wird in einem fahrbaren Konverter durch seitlich eingeblasenen Wind vorgefrischt und dann in den Martinofen eingegossen. Das Verfahren wurde 1900 in Czenstochau (Polen) eingeführt. Die Produktionssteigerung soll 20 % betragen. Der Bertrand-Thiel-Prozeß nimmt die Schmelz- und Frischarbeit in zwei getrennten Martinöfen vor. Man nimmt ziemlich phosphorreiches Roheisen, dieses wird in dem etwas höher liegenden ersten Ofen vorgefrischt und läuft dann in dem überhitzten Zustande durch eine Rinne in den zweiten Ofen, wo es mit Roheisen fertig gemacht wird. Die Produktionsfähigkeit wird dadurch wesentlich gesteigert. Der Prozeß wurde 1897 in Kladno eingeführt und hat das Versuchsstadium hinter sich. In anderer Weise erreicht der Talbot-Prozeß die Produktionssteigerung. Talbot baute den ersten Ofen auf den Pencoyd-Werken. Man verwendet sehr große Öfen von 100, 130 und mehr Tonnen Fassungsraum, und zwar kippbare Martinöfen, das Verfahren ist kontinuierlich, d. h. man entleert den Ofen nie ganz, sondern sticht von 100 t nur 70 t oder weniger ab, in das zurückbleibende hocherhitzte fertige Stahlbad setzt man neues Roheisen ein. Das Bad ist von einer hochbasischen eisenhaltigen Schlacke bedeckt, daher ist der Abbrand sehr gering. Schrott läßt sich nicht viel zusetzen, dafür wird aber ziemlich viel Eisen aus dem Erz reduziert. Der Prozeß arbeitet ziemlich schnell, liefert aber nur mittelmäßige Qualitäten.

Graßmann berechnet die Selbstkosten[1]) dieser Flußeisenprozesse und gibt an: Thomas-Prozeß 74,88 ℳ, Daelen-Pszcolka 78,68 ℳ, Talbot 79,27 ℳ, Bertrand-Thiel 77,22 ℳ, Martin-Schrott-Prozeß 73,58 ℳ. Danach wäre der Thomas-Prozeß und namentlich der ursprüngliche Martin-Prozeß den andern immer noch überlegen.

1) Stahl und Eisen 1901 S. 1021.

Statistik der Eisen- und Stahlproduktion.

Roheisenproduktion (metrische Tonnen).

Schweden.

1683	23 251 m.T.
1695	35 704 „
1738—1747	534 300 „
1751—1760	526 020 „
1761—1770	529 360 „
1771—1780	564 400 „
1781—1790	655 230 „
1791—1800	613 380 „
1801—1810	565 640 „
1811—1820	575 340 „

Nach Bergmeister Scheele, Statistik von Schweden.
C. af Forsell. Lübeck 1855.

England.

1740	17 350 m.T.
1750	22 000 „
1760	27 000 „
1770	32 000 „
1780	40 000 „
1788	68 300 „
1790	80 000 „
1796	125 079 „
1800	156 000 „
1802	170 000 „
1806	258 206 „
1810	300 000 „

Scrivenor, History of Iron Trade.
Porter, Progress of nation. London 1851.

Norwegen.

1781	8 215 m.T.
1792	2 380 „
1813—17	à 3 450 „

Norges Bergwerksdrift.

Preußen.

1784	12 486 m.T.	T. v. Heinitz.
1798	15 125 „	Krug.
1807	16 103 „	Héron de Villefosse.
Westfalen allein:		
1807	9 375 m.T.	„ „

Frankreich.

1789	69 128 m.T.
1807	225 000 „

Costaz und Héron de Villefosse, Richesse minérale 1809.

Österreich-Ungarn.

1807	50 520 m.T.	Héron de Villefosse.
1810	50 185 „	

Rußland.

1786	84 800 m.T.	Rinmann.
1810	159 816 „	Storch u. Hermann.

Vereinigte Staaten.

1810	54 867 m.T.	Swank, Manufact. of Iron.
1820	20 000 „	

Die Produktion Europas an Roheisen wird mangels genauer Angaben in einzelnen Jahren wie folgt geschätzt:

1808	684 000 t	Héron de Villefosse.
1825/34[1]	1 543 300 „	Violet.
1836	1 466 500 „	Hasse.
1835/40[1]	1 807 300 „	Debrette.
1846	2 854 800 „	„Das europäische Hüttengewerbe“ 1850.
1850	3 929 600 „	Oechelhäuser.
1851	4 150 000 „	

1) jährlich.

Roheisenproduktion in Tonnen zu 1000 kg. 1820—1875.

	Deutschland	Österreich	Ungarn	Frankreich	Italien	Belgien	England	Rußland	Verein. Staaten	Spanien	Norwegen	Schweden	Andere Länder
1821	38000	—	—	112500			406400		20320			75588	
22	—	—	—	110781			—					78720	
23	40746	60227	9985	—			449139	je 150696			je 5320		
24	36868	64587	12847	197599			406400					je 63859	
25	40836	58776	12699	198566			590669						
1821—25	**196454**	**303590**	**55531**	**776946**			**2326208**	**753480**			**26600**	**345885**	
1826	43493	63577	12137	205843			—		—				
27	45939	78664	11974	216421			701040		—			je 63859	
28	43779	72519	13130	220917			713822	je 175266	125374		je 6300		
29	46688	79108	15211	217124			—		137160				
30	45691	72887	16123	266360		52500	685301		157480			78487	
1826—30	**225590**	**366755**	**68575**	**1126645**			**3450163**	**851760**	**640014**		**31500**	**333923**	
1831	52073	78967	15039	224805					171900			78487	
32	66766	75581	14412	225035					189000			78487	
33	67393	80472	19087	236099				je 171190	196200		je 6300	81055	
34	134538	84524	17261	269063					212400			77159	
35	143504	91934	19708	294799					228600			82817	
1831—35	**464274**	**411478**	**85507**	**1249801**			**4700000**	**863226**	**998100**		**31500**	**398005**	
1836	156316	91152	23221	308363		118000	1016000		244800			87250	
37	163351	99370	19249	331678		135000	914400		261000			89510	
38	160853	103176	18181	347776	20780	81500	—	je 178742	277200		je 7600	85217	
39	176107	107248	21987	350171		88000	1369355		293400			85217	
40	182426	111934	21929	347773		—	1418742		291484			85217	
1836—40	**838953**	**512880**	**104567**	**1685761**		**502500**	**5918497**	**886958**	**1367884**		**38000**	**432411**	
1841	179537	118798	23464	377141		—	—		261000			8517	
42	170495	120692	27687	399455		52500	1119678		207000			8517	
43	174188	124301	28065	422621		97889	—	je 198542	280800		je 10230	—	
44	171146	136623	27836	427175		106878	1234776		354600			—	
45	181813	140125	31606	438969		134563	1351280		437400			80329	
1841—45	**880179**	**640539**	**138658**	**2063361**		**471830**	**7628134**	**912566**	**1539800**		**51150**	**528170**	

1846	198861	157587	30141	522385	—	189318	—		689500	—		129379	
47	229162	162961	38314	591540	34500	248387	2025620		720000	37500		—	
48	213238	129313	24000	472442	45500	161581	2127234	je 204750	720000	—	je 9745	140387	
49	197698	125280	24000	414195	—	148537	2032000		585000	—		142016	
50	215659	165268	33230	405653	—	144452	2286000		572893	32380		181156	
1846—50	**1054618**	**740412**	**149718**	**2406215**		**892275**	**9070854**	**1002456**	**2141607**		**48725**	**722958**	
1851	230605	166994	43378	445808		167709	—		419654	32380		154510	
52	256891	178518	48098	522643		178796	2744216		549329	32380		144493	
53	306323	190128	56339	660933		230124	—	je 22932	734670	—	je 9860	169363	
54	369203	199884	60218	771069		284853	3119100		657337	37500		176534	
55	419969	212569	62708	849296		294270	3218177		700158	—		179818	
1851—55	**1582991**	**948093**	**270741**	**3249749**		**1155732**	**14456493**	**1124836**	**3061148**		**50100**	**824718**	
1856	495113	215098	72723	923147		321934	3646928		788514			165135	
57	524591	237434	80368	992332		312211	3717171		712638			194002	
58	457931	244677	80586	871556		324204	3511524	je 271708	629545		je 9305	181481	
59	441635	220128	97214	864399		318799	3772485		750559			234984	
60	529087	224724	86964	893553	25576	319943	3888160		821222			221279	
1856—60	**2448387**	**1142061**	**417855**	**4544987**		**1587091**	**18556268**	**1337620**	**3702478**		**46525**	**996881**	
1861	591593	230514	84879	966894	26551	311838	3771663		673061			224686	
62	696350	255520	98352	1090837	28745	356550	4006751		703269			248182	
63	812555	248414	108202	1156875	23556	392078	4582422		846070		je 8075	258300	
64	904658	202389	116661	1212750	20523	449875	4844462	260327	1014281	50775		283484	
65	988191	190981	101403	1203710	17492	470767	4896589	299438	831770	49533		293124	
1861—65	**3993347**	**1127818**	**509497**	**5631066**	**116867**	**1981108**	**22101887**	**1430000**	**4068451**		**40375**	**1307776**	
1866	1046954	177938	106720	1260348	20330	482304	4602755	290000	1205663	39259	6320	224686	318865
67	1113606	214878	10555	1229044	21580	423069	4837423	287752	1305122	41933	7145	248182	483724
68	1264347	262630	112475	1235307	20130	435754	5049964	324711	1430900	43161	4755	258300	553891
69	1413029	278100	127012	1318965	18166	534319	5533145	332850	1711286	34486	3985	283484	300485
70	1391123	278600	124383	1178113	19914	565234	6059212	359989	1665178	54007	3975	293124	309520
1866—70	**6229059**	**1212146**	**576145**	**6221777**	**100120**	**2440680**	**26082499**	**1595302**	**7318149**	**212846**	**26180**	**1309769**	**1966485**
1871	1563682	292736	132902	1859641	16641	609230	6735302	360730	1706892	53600	2620	298761	281578
72	1988395	312799	146857	1217838	24000	655565	6851822	405919	2548729	56462	1565	339409	412614
73	2240574	371079	163469	1381626	28770	607373	6673484	384641	2560959	42825	1395	345720	368200
74	1901263	332157	176456	1415807	28736	532790	6089067	379060	2401263	—	1961	327856	367763
75	2029389	303449	159704	1448272	28473	541805	6469219	427187	2023735	—	2231	350539	316078
1871—75	**9723303**	**1612120**	**779388**	**7323184**	**126620**	**2946763**	**32828894**	**1957537**	**11241578**	**242887**	**9772**	**1662285**	**1746233**

Roheisenproduktion in Tonnen zu 1000 kg. 1876—1902.

	Deutschland	Österreich	Ungarn	Frankreich	Italien	Belgien	England	Rußland	Verein. Staaten	Spanien	Norwegen	Schweden	Andere Länder
1876	1846345	273046	127379	1435212	18599	490508	6602859	441914	1868959	44491	870	352466	304695
77	1932726	259036	128593	1506827	15616	470488	6716385	400054	2066593	46919	1292	344536	184381
78	2147641	293197	141053	1521274	18995	518646	6485062	417632	2301214	66763	737	340857	99534
79	2216587	285839	118321	1400206	12097	453371	6093060	432997	2741851	68742	1400	342547	306946
80	2792038	320302	143932	1725293	—	608084	7875545	448596	3897840	85939	932	405713	306946
1876—80	**10935337**	**1431420**	**659278**	**7588812**	**85307**	**2541097**	**33772911**	**2141193**	**12876457**	**312854**	**5231**	**1786113**	**1202522**
1881	2913009	379640	164000	1886350	27800	624736	8513915	470052	4211980	114394	1189	430042	302354
82	3380806	435478	176261	2039067	24778	726946	8631727	463087	4698790	120064	740	398945	365178
83	3469718	522400	176456	2069430	—	783433	8628614	482274	4670570	139920	1031	422627	341729
84	3608618	539621	194725	1871537	18405	750812	7651688	510132	4164800	124363	1174	430534	283633
85	3687434	499097	215687	1630648	15591	712876	7368842	528170	4110600	159225	—	464737	398583
1881—85	**17059585**	**2376236**	**927129**	**9497032**	**106574**	**3598803**	**40793986**	**2453715**	**21856740**	**631366**	**5134**	**2146905**	**2053664**
1886	3528658	485313	234667	1516574	12291	701677	7124012	532744	5776168	157728	—	442457	350000
87	4023953	511777	192733	1567622	12265	755781	7682738	613184	6521973	288634	698	456625	350000
88	4337121	586121	204106	1683349	12538	826850	8129047	667735	6595735	252116	799	457052	264136
89	4524558	617012	238801	1734000	13473	832226	8458486	740957	7871509	197874	287	420665	380418
90	4658451	666273	299109	1962196	14346	787836	8033052	727585	9353020	170782	517	456103	301959
1886—90	**21072741**	**2866496**	**1169436**	**8463741**	**64913**	**3904370**	**39427335**	**3282205**	**36118405**	**957134**	**3101**	**2232902**	**1846562**
1891	4641217	617145	304701	1897387	11930	684126	7525301	1004746	8413176	278462	421	490913	350000
92	4937461	630790	309494	1057300	12729	753268	6817774	1071772	9304428	247329	610	485664	350000
93	4986003	663345	319362	2003100	8038	745264	7089318	1148902	7239206	260450	337	453421	350000
94	5380039	742372	302148	2077647	10329	810940	7364745	1332465	6757248	260000	287	459132	350000
95	5417548	660549	322206	2005889	10500	829135	8022006	1452337	9597449	206430	348	455200	375000
1891—95	**25362268**	**3324201**	**1567911**	**9041383**	**53526**	**3822733**	**36819144**	**6060222**	**41311507**	**125271**	**2002**	**2344330**	**1775000**
1896	6295272	693188	384345	2339537	11287	932780	8700220	1624860	8761197	246326	nicht mehr	466400	395000
97	6879541	762685	402503	2484191	12500	1024666	8930086	1867025	9807123	297100		533800	450000
98	7402717	837767	448621	2525100	12850	979755	8819968	2221701	11962317	261799		537766	545000
99	8029305	872352	451647	2578400	19218	1024576	9572178	2672478	13838634	266385		497727	625000
1900	8520540	879132	432817	2714298	23990	1017507	9093046	2895623	14009870	289788		526868	625000
1896—1900	**37127375**	**4045124**	**2119933**	**12701526**	**79845**	**4979284**	**45115498**	**11281687**	**58379141**	**1361398**		**2562561**	**2640000**
1901	7880088	884844	430686	2100240	15819	765420	7886019	2831680	16132408	294118		528375	635000
1902	8402660			2427427			8580000		18106118			524400	

Roheisenproduktion (Metrische Tonnen) in fünfjährigen Perioden. 1821—1900.

	Deutschland	Österreich	Ungarn	Frankreich	Italien	Großbritannien	Rußland	Belgien	Spanien	Schweden	Norwegen	Verein. Staaten	Alle anderen Länder	Summe
1821-25	196455	303590	55531	776946		2326208	753480			345885	26600			
1826—30	225590	366755	68575	1126645		3450163	851760	262500		333923	31500	640014		
1831—35	464274	411478	85507	1249801		4700000	863226	380000		398005	31500	998100		
1836—40	838953	512880	104567	1685761		5918497	886958	502500		432411	38000	1367884		
1841—45	880179	640539	138658	2063361		7628134	912566	471830		528170	51150	1539800		
1846—50	1054618	740412	149718	2406215	100000	9970854	1002456	892275	187500	608419	48725	2141607	1500000	20802799
1851—55	1582991	948093	270741	3249749	100000	14456493	1124836	1155732	167000	752938	50100	3061148	1600000	28519623
1856—60	2448357	1142061	417855	4544987	100000	18556268	1337620	1587091	175000	825118	46525	3702478	1700000	36583360
1861—65	3993347	1127818	509497	5631066	116867	22101887	1430000	1981108	200000	996881	40375	4068451	1800000	43997297
1866—70	6229059	1212146	576145	6221777	100120	26082499	1595302	2440680	212846	1309769	26180	7318149	1966485	55291157
1871—75	9723303	1612120	779388	7323184	126620	32828894	1957537	2946763	243887	1662285	9772	11241578	1746233	72200564
1876—80	10935337	1431420	659278	7588812	85307	33772911	2141193	2541097	312854	1786113	5231	12876457	1202522	75338532
1881—85	17059585	2376236	927129	9497032	106574	40793986	2453715	3598803	631366	2146905	5134	21856740	2053664	103506869
1886—90	21072741	2866496	1169436	8463741	64913	39427335	3282205	3904370	957134	2232902	3101	36118405	1846512	119409291
1891—95	25362268	3324201	1567911	9041383	53526	36819144	6060222	3822733	1252671	2344330	2002	41311507	3331115	134293013
1896—1900	37127375	4045124	2119933	12701526	79845	45115498	11281687	4979284	1361398	2562561	—	58379141	2640000	182393372

Roheisenproduktion auf den Kopf der Bevölkerung in Tonnen.

Durchschnittlich	England	Frankreich	Deutschland	Ver. Staaten
1855—59	0,13	0,02	0,02	0,02
1860—64	0,14	0,03	0,02	0,03
1865—69	0,16	0,03	0,03	0,03
1870—74	0,20	0,03	0,04	0,06
1875—79	0,19	0,04	0,05	0,05
1880—84	0,23	0,05	0,07	0,08
1885—89	0,21	0,04	0,08	0,11
1890—94	0,19	0,05	0,10	0,13
1895—99	0,22	0,06	0,13	0,15
1900	0,22	0,07	0,15	0,175

(Nach Hobson, Iron Age 1902.)

Deutschlands Roheisenerzeugung und Verbrauch für den Kopf in Kilogramm.

	Erzeugung kg	Verbrauch kg		Erzeugung kg	Verbrauch kg
1890	97,1	81,7	1897	129,8	104,1
91	93,8	69,7	98	136,6	105,8
92	98,8	74,3	99	150,8	128,4
93	98,7	72,5	1900	152,1	131,7
94	105,5	73,9	01	137,9	89,2
95	105,1	71,9	02	150,0	75,6
96	121,4	90,1			

(Österr. Z. Berg- und Hüttenw. 1902.)

Eisen- und Stahlproduktion. Quellen.

Deutschland. 1821—31 Produktion von Preußen allein. 1832 u. 33 Preußen und Hessen. Nach Karstens Archiv. 1834—53 Produktion des Zollvereins, dabei sind schon von 1834 die Staaten mit eingerechnet, welche erst 1842 eintraten. Nach Oechelhäuser, Vergleich. Statist. d. Eisenindustrie 1850 u. 1855. Zollverein 1854—57 v. Viehbahn, Statistik des zollvereint. Deutschland[1]). 1853—61 J. Bock, Statistique internationale des mines etc. Petersburg 1877. Zollverein 1862—71 und Deutschland 1872—97 nach $^1/_4$ Jahrsh. z. Statist. d. D. Reichs. 1874 u. f.

Österreich-Ungarn. Nach amtl. Quellen von F. Kupelwieser. Z. d. Österr. Ingen.- u. Archit.-Vereins 1886. 43. Österr. Z. f. B.- u. H.-Wes. 1894. 273. Statist. Jahrb. d. k. u. k. Ackerbau-Minist. und Magyar Statisztika i Erkönyv.

Frankreich. Travaux statistiques. und Statistique de l'Industrie Minérale.

Italien. Notizie Statistiche sulla Industria Mineralia in Italia 1881. Revista del Servizio Minerario.

Belgien. Statistique de la Belgique, Mines etc. (gibt vor 1843 keine Eisenproduktion an). Angaben vor 1843 nach Heeren, Petitgand et Ronna, Essai historique.

England. Bis 1853 nach Einzel-Jahres-Produktionen nach Dufrenoy und de Beaumont, Scrivenor, Taylor, Coste und Perdonnet, Karsten, Porter, Le Play, Mc Culloch, Jessop, Buckley, Oechelhäuser. 1854—70 J. Bock, Statistique internationale, Petersburg. Von 1871 Mineral Statistics of the United Kingdom.

Rußland. 1822—30 Storch und Hermann. 1830—60 Köppen, Bericht für die Weltausstellung in Chicago. 1864—73 v. Lindheim, Kohle und Eisen 1877. Von 1874—98 Offic. Raport f. d. Chicago-Ausstellung und Sbornik Statisticheskekh Svedenic o Gornoza vodskoi Pronyshlennostye Rossie.

Spanien. Schätzungen nach Einzelangaben von Hoppensack und Rivista minera. Von 1864 Raport der Junta Superior Facultativa de Minas u. Min. Industry.

Schweden. 1821—33 Carl af Forsell, Statist. von Schweden, Lübeck 1855. 1834—52 Scrivenor, History of Iron Trade; Karsten, Eisenhüttenkunde; Petitgand et Ronna, Essai historique. 1853—70 J. Bock, Statistique internationale, Petersburg 1877. Von 1861 Bidrag till Sveriges Officiela Statistik, Bergshandteringen.

Norwegen. Tabeller vedkommende Norges Bergvaerksdrift.

Vereinigte Staaten. 1810—1879 nach Swank, Manuf. of Iron, 1831—1853 R. W. Raymond. Von 1880 Mineral Industry.

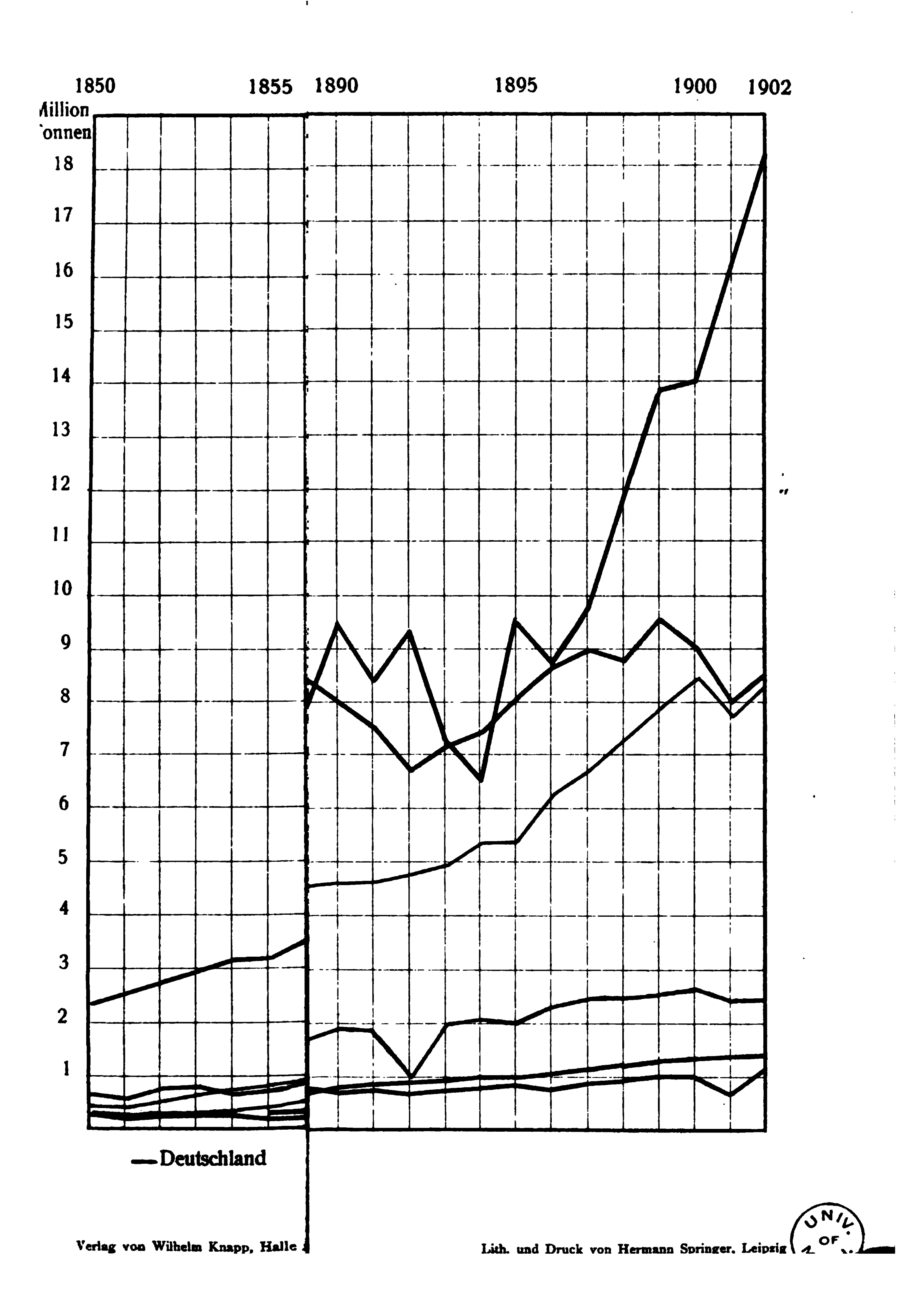
Alle anderen Länder. Nach Angaben der Mineral Industry. Rothwell.

Eine deutliche Übersicht über die Änderung der Roheisenerzeugung in den einzelnen Ländern gibt die graphische Aufzeichnung (Tafel I). Sehr übersichtlich zeigt den Fortschritt auch folgende kleine Tabelle, welche die Produktion der Erde in einzelnen Jahren in Tausenden von Tonnen angibt.

---

1) Sering, Gesch. d. preuß.-deutschen Eisenzölle, Berlin 1881, (1825—70) hat z. T. andere Zahlen.

)2.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig

Roheisenerzeugung der Erde in Tausenden von Tonnen.

	1850	1855	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895	1900
England . . .	2228	3218	3888	4896	6059	6469	7875	7369	8033	8022	9093
Deutschland . .	215	420	529	988	1391	2029	2792	3687	4658	5417	8521
Frankreich . .	405	849	893	1204	1178	1448	1725	1631	1962	2006	2714
Belgien . . .	144	294	319	471	565	541	608	713	788	829	1017
Österr.-Ungarn .	198	275	310	291	302	463	464	714	965	982	1311
Rußland . . .	204	229	272	299	360	427	448	528	727	1452	2895
Schweden . . .	181	179	221	293	293	350	405	464	456	455	527
Italien	—	—	25	17	19	28	20	15	14	10	24
Spanien . . .	—	37	43	49	54	44	86	159	171	206	290
Andere Länder Europas . . .	20	25	25	30	35	40	40	50	50	20	20
Summe v. Europa	3615	5526	6525	8538	10256	11839	14463	15330	17824	19399	26412
Verein. Staaten .	572	700	821	832	1665	2024	3898	4110	9353	9597	14010
Übrige Länder der Erde	100	100	100	100	100	100	100	350	250	375	550
Erzeugung d. Erde	**4187**	**6326**	**7446**	**9470**	**12021**	**13463**	**18461**	**19790**	**27427**	**29371**	**40972**

Nachstehende Tabelle zeigt den Anteil der einzelnen Länder an der Weltproduktion in Prozenten.

Prozentuelle Verteilung der Roheisenproduktion der Erde.

	1850	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895	1900
England	53,2	53,0	51,7	49,9	46,0	42,6	37,4	29,3	27,3	22,1
Deutschland	5,1	8,1	10,3	11,5	14,5	14,9	18,6	16,9	18,4	20,4
Frankreich	9,7	12,2	13,6	9,4	10,8	9,4	8,5	7,2	6,8	6,6
Belgien	3,4	4,3	5,0	4,6	3,8	3,3	3,6	2,8	2,8	2,5
Österreich-Ungarn . .	4,7	4,3	3,0	3,3	3,2	2,5	3,6	3,5	3,3	3,3
Rußland	4,8	3,9	3,1	3,0	3,0	2,4	2,8	2,6	4,9	6,9
Schweden	4,3	2,7	2,4	2,5	2,5	2,2	2,3	1,6	1,5	1,3
Übriges Europa . . .	0,4	1,0	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,5	1,0	0,8
Europa[1]) . .	85,6	89,5	90,0	85,3	84,5	79,1	77,6	64,4	66,0	63,9
Verein. Staaten . . .	13,6	9,1	8,9	13,9	14,7	21,3	20,8	34,6	32,6	34,4
Übrige Länder . . .	0,8	1,4	1,1	0,8	0,8	0,6	1,4	1,0	1,4	1,7

Diese Tabellen und die graphische Aufzeichnung lehren nun folgendes: England steigert zwar seine Produktion bis zum Jahre 1899 beständig, aber nicht in dem Grade, wie einige andere Staaten in den letzten Jahren, es wurde der absoluten Menge der Erzeugung nach 1890 bereits von den Vereinigten Staaten überholt. Die Pro-

1) 1841 England 58 %, Zollverein 4,6 %, Österreich 4,5 %, Frankreich 12,5 %, Rußland 11 %.

duktion Amerikas sank zwar dann wieder etwas, seit 1895 aber hat England definitiv seine führende Stellung in der Eisenerzeugung verloren. Ganz unglaubliche Fortschritte hat seit dieser Zeit Amerika gemacht. Während England früher stets mehr wie die Hälfte der Weltproduktion lieferte, geht der Anteil nach 1865 unter die Hälfte, nach 1895 unter $^1/_4$ herunter. Eine langsame aber stetige Zunahme, sowohl in absoluter wie relativer Menge, weist die deutsche Roheisenerzeugung auf, welche jetzt bereits über $^1/_5$ der Weltproduktion liefert. Die absolute Menge der deutschen Produktion hat die englische eben erreicht. In Frankreich nimmt die Erzeugung langsam zu, aber nicht in dem Maße wie bei den anderen Staaten, so daß der prozentuelle Anteil an der Weltproduktion seit 1865 beständig rückwärts geht. Ähnlich ist es in Schweden. Auf gleicher Höhe, d. h. in gleichem Schritt mit der Zunahme der Weltproduktion, bleiben Belgien und Österreich-Ungarn, während Rußland in den letzten Jahren ein schnelleres Tempo einschlägt.

In den einzelnen Ländern liefern zur Erzeugung einzelne Landesteile folgende Beträge:

Deutschland 1902.

Rheinland-Westfalen	3 281 200 t	= 39,0 %
Siegerland, Lahn, Hessen-Nassau	544 244 „	= 6,5 „
Schlesien	682 219 „	= 8,1 „
Pommern	127 669 „	= 1,5 „
Hannover und Braunschweig	345 089 „	= 4,1 „
Bayern, Württemberg, Thüringen	131 389 „	= 1,6 „
Saar, Lothringen und Luxemburg	3 290 850 „	= 39,2 „
	8 402 660 t	

Frankreich 1901.

Meurthe und Moselle	1 444 855 t
Nord	266 570 „
Saône und Loire	91 250 „
Pas de Calais	84 961 „
Landes	78 863 „
Andere Departements	433 741 „
	2 400 240 t

Rußland 1901.

Nordrußland	18 791 t
Ural	802 885 „
Zentral	178 622 „
Süden	1 506 384 „
Südwesten	232 „
Polen	324 766 „
	2 831 680 t

Schweden 1901.

Stockholm	4 779 t
Upsala	28 145 „
Södermanland	2 666 „
Oestergötland	17 570 „
Jönköping	489 „
Kalmar	6 777 „
Vermland	52 537 „
Oerebro	133 230 „
Vestmanland	53 935 „
Kopparberg	143 445 „
Gefleborg	79 072 „
Vesternorrland	5 790 „
	528 373 t

England 1901.

Schottland	1 131 814 t
Durham	973 207 „
Cleveland	1 973 955 „
West-Cumberland .	756 164 „
Lancashire	651 899 „
Südwales	684 165 „
Lincolnshire . . .	253 938 „
Nordhamptonshire .	229 320 „
Derbyshire	272 347 „
Leicestershire . . .	271 943 „
Süd-Staffordshire .	344 066 „
Nord- „ .	193 650 „
Süd- u. West-Yorkshire	250 759 „
Shrapshire	41 300 „
Nord-Wales . . .	37 492 „
	7 886 019 t

Verein. Staaten 1902.

Massachusetts . . .	3 414 t
Connecticut	12 279 „
New York	487 791 „
New Jersey . . .	194 442 „
Pennsylvanien . . .	8 247 685 „
Maryland	308 081 „
Virginia	545 811 „
Nord-Carolina, Georgia . .	32 832 „
Alabama	1 495 766 „
Texas	3 145 „
West-Virginien . .	185 933 „
Kentucky	112 497 „
Tennessee	399 062 „
Ohio	3 689 490 „
Illinois	1 757 904 „
Michigan	157 696 „
Wisconsin, Minnesota	278 371 „
Missouri, Colorado, Oregon, Washington	274 249 „
	18 106 448 t

Nach der Art des erzeugten Roheisens gliedert sich die Produktion der einzelnen Länder wie folgt:

Deutschland 1902.

Gießerei-Roheisen	1 619 275 t	= 19,3 %
Puddel-, Spiegel- (Schmiede-)Roheisen . .	1 206 550 „	= 14,4 „
Bessemer-Roheisen	387 334 „	= 4,6 „
Thomas-Roheisen	5 189 501 „	= 61,7 „

Frankreich 1901.

Frisch-Roheisen	1 803 615 t	= 75,14 %
Gießerei-Roheisen	596 625 „	= 24,86 „

Schweden 1901.

Gießerei-Roheisen	10 303 t	= 1,95 %
Schmiedeeisen	238 667 „	= 45,17 „
Spiegeleisen, Ancierungseisen	9 986 „	= 1,89 „
Bessemer- und Martin-Roheisen	269 418 „	= 50,99 „

Belgien 1900.

Gießerei-Roheisen	88 460 t	= 8,7 %
Puddel-Roheisen	306 439 „	= 30,1 „
Bessemer- und Thomas-Roheisen	623 608 „	= 61,2 „

Verein. Staaten 1902.

Gießerei- und Puddel-Roheisen	5 259 393 t	=	29,1 %
Bessemer-Roheisen	10 559 459 „	=	58,3 „
Thomas-Roheisen	2 071 207 „	=	11,4 „
Spiegel- und Ferromangan	216 389 „	=	1,2 „

England 1901.

Gießerei- und Puddel-Roheisen	3 655 652 t	=	46,4 %
Bessemer-Roheisen	3 228 527 „	=	40,9 „
Thomas-Roheisen	807 504 „	=	10,2 „
Spiegel- und Ferromangan	194 427 „	=	2,5 „

Hinsichtlich des zur Eisengewinnung verwendeten Brennstoffs ist zu bemerken, daß jetzt nur noch ungefähr 10 % der Weltproduktion mit Holzkohlen erblasen werden, die übrige Menge aber mit Koks oder mineralischen Brennstoffen. England und Belgien verhütten ganz ohne Holzkohlen, Deutschland erzeugt nur ganz geringe Mengen Holzkohleneisen (unter 1 %). Von der Produktion Österreich-Ungarns sind ca. 50 %, von der Rußlands 80—90 %, in Schweden die ganze Produktion mit Holzkohle erzeugt. Die Vereinigten Staaten erzeugen (1902) 92 % der Produktion mit bituminöser Kohle und Koks, 6 % mit Anthrazit und Koks und 2 % mit Holzkohle. Frankreich erbläst nur noch 0,8 % Eisen mit Holzkohle, 0,4 % mit gemischtem Brennstoff, das übrige, 98,8 %, mit Koks.

Zu Anfang des Jahres 1902 standen Hochöfen in Betrieb: in Frankreich 93, Belgien 26, Italien 11, England 343, Schweden 139, Canada 14, Nordamerika 266.

Die Weiterverarbeitung des Roheisens zu Stahl nimmt in neuerer Zeit immer mehr zu, während die Schweißeisenerzeugung rückwärts geht. Nachstehende Tabellen zeigen die Produktion der einzelnen Länder an Stahl (Flußeisen, Puddelstahl, Zementstahl usw.) in fünfjährigen Perioden seit 1830, und die Flußmetallerzeugung seit 1865.

Die Stahlerzeugung im Jahre 1901 zeigt folgende Tabelle:

Deutschland	6 394 222 t
Österreich-Ungarn . . .	1 142 000 „
Frankreich	1 465 071 „
Italien	123 310 „
Belgien	526 670 „
England	5 080 000 „
Rußland	1 815 000 „
Spanien	122 954 „
Vereinigte Staaten . . .	13 689 173 „
	31 029 987 t

Stahlproduktion

(Flußeisen, Zementstahl, Puddelstahl etc.) in fünfjährigen Perioden (Tonnen).

	Deutschland	Österr.-Ungarn	Frankreich	Italien	Belgien	Großbritannien	Rußland	Spanien	Schweden	Verein. Staaten	Alle anderen Länder	Summe
1826—30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1831—35	—	—	30537	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1836—40	38737	—	34467	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1841—45	40001	—	53509	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1846—50	45448	—	53028	—	—	—	515	—	—	—	—	—
1851—55	78781	—	100622	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1856—60	114136	—	120894	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1861—65	300327	—	224487	2500	10000	—	18358	1250	25000	76000	—	—
1866—70	691132	117000	369408	3850	11814	1301797	35377	1755	56843	164219	136147	2889342
1871—75	1591752	226500	843538	8750	136292	2863931	47956	1025	85748	1031489	118717	6955698
1876—80	2617253	548955	1546103	14000	548228	5223179	702347	1000	136424	4083002	176220	15596711
1881—85	5435812	1056288	2459271	22095	845834	10008453	1163036	1120	318814	8404286	699863	30414854
1886—90	9092319	1785487	2549477	480482	1143976	16617389	1327717	214640	611441	16719224	928849	51471001
1891—95	14403849	2425000	3547470	308776	1629472	15651717	2191298	332662	1021285	23749072	1275000	66535601
1896—1900	17486594	3951258	6688362	399888	3253508	23715789	5702588	580987	1382640	42946435	1755000	117863068

Produktion von Flußmetall 1865—1901 in metr. Tonnen.

	Deutschland und Luxemburg	Verein. Staaten	Groß-bri-tannien	Frank-reich	Bel-gien	Öster-reich-Ungarn	Rußland	Schwe-den	Italien	Spa-nien
1865	99543	13848	225000	40574	650	3879	3871	5000	—	—
66	114434	17216	235000	37764	1050	8607	3932	7000	—	—
67	122591	19963	245000	46467	1575	8275	6271	9000	—	—
68	122837	27223	260000	80564	1928	11053	9327	13500	—	—
69	161319	31760	275000	110227	2940	18727	7200	13150	—	—
1870	169951	68057	286797	94386	4321	28991	8647	12193	—	—
71	250947	74710	410585	86125	7453	47700	7132	8551	—	217
72	285582	145289	497987	141704	15079	73123	8254	15876	—	272
73	310425	202075	588437	150529	21657	80259	8807	15685	—	216
74	361946	219250	643317	208787	37683	87166	9511	21312	—	171
1875	347336	396165	723605	256393	54420	97705	14252	19367	—	149
76	366140	541900	851659	241842	76524	114783	10749	21002	—	—
77	411156	578921	904507	269181	104182	116117	48793	16995	—	—
78	489151	743931	1117930	312921	124195	129416	104766	19336	—	—
79	478344	950550	1029522	333265	111275	124888	233471	20400	—	—
1880	624418	1267700	1320561	388894	132052	134218	295568	28597	—	—
81	840224	1614258	1808728	422416	141640	188361	293323	38252	3630	—
82	1003406	1765070	2245666	458238	182627	239772	247669	41000	3450	—
83	859813	1708865	2041624	521820	179489	289624	221883	45000	—	—
84	862529	1576210	1891985	502908	187066	258917	206965	74241	4645	373
1885	893742	1739883	2020450	553839	155012	278783	192895	80550	6370	361
86	954586	2604355	2403214	427589	164045	259967	241791	77118	23760	20261
87	1163884	3393640	3196778	493294	229321	299192	225497	110100	73262	—
88	1298574	2933260	3774670	517294	243647	392813	222289	114537	117785	—
89	1425439	3441037	3605346	529302	261397	416512	258745	135227	157899	49125
1890	1613783	4346932	3637381	581998	221296	499600	378424	169287	107676	75255
91	1841063	3968010	3207994	638530	243729	480555	433478	172774	75925	69972
92	1976735	5001494	2966522	682000	260037	505074	371199	158958	56543	56490
93	2231873	4084305	2983000	664032	273113	560891	389238	165761	71380	71200
94	2608313	4482592	3260453	663264	405661	649058	492874	167835	54614	70000
1895	2830468	6212761	3312115	899676	454619	732186	574112	231900	50314	65000
96	3462736	5366518	4306211	1159970	598755	868834	625000	250600	59500	104577
97	3863469	7289300	4559736	1281595	616604	553000	831000	268300	57250	121100
98	4352831	9075783	4639042	1441633	653130	605500	1095000	263987	58750	112605
99	4791022	10809094	4933010	1529182	731249	1127004	1494000	272480	61500	122954
1900	6645869	10382069	5130800	1565164	655199	1145654	1830260	300536	115887	144355
01	6394222	13689173	5080000	1465071	526670	1142000	1815000	269897	120000	122954

(1865—1899 nach **E. Schrödter.**)

Von der Erzeugung an Flußeisen im Jahre 1901 waren in den einzelnen Ländern gewonnen:

	Martinstahl (Herdfrischstahl)	%	Bessemerstahl (Windfrischstahl)	%	Tiegelguß	%
Deutschland .	2 012 126	31,4	4 274 886	66,9	107 210	1,7
Verein. Staaten	4 730 810	34,6	8 852 715	64,6	105 648	0,8
England . . .	3 350 555	67,2	1 631 953	32,8	—	—
Frankreich . .	604 646	41,3	860 425	58,7	—	—
Rußland . . .	1 430 502	69,8	617 497	30,1	1 834	0,1
Österr.-Ungarn	313 201	27,5	833 453	72,5	—	—
Schweden . .	190 877	70,9	77 231	28,7	1 088	0,4
Spanien . . .	59 048	38,9	91 586	61,1	—	—

Gruppiert man die Länder und die Stahlerzeugung nach der Art der Apparate, in denen auf saurem oder basischem Futter das Flußeisen aus den entsprechenden Roheisensorten erzeugt wurde, so erhält man:

	basischer Stahl	%	saurer Stahl	%
Deutschland . . .	5 929 182	92,7	465 040	7,3
Österreich-Ungarn .	1 043 015	91,1	102 639	8,9
Schweden . . .	113 062	42,0	156 134	58,0
Verein. Staaten .	3 676 896	27,1	9 906 629	72,9
England	857 907	17,2	4 127 601	82,8

Man erkennt daraus, welche Bedeutung das basische Verfahren für Deutschland und Österreich-Ungarn hat.

Im Jahre 1899 wurden in Deutschland 61,9 %, in Amerika 69,1 % und in England 49,2 % der Eisenproduktion auf Flußeisen weiter verarbeitet.

Den Aufschwung der Thomasstahlerzeugung veranschaulicht folgende Zusammenstellung:

	1879	1882	1887	1892	1901
England	1150	109 364	435 046	406 839	857 907
Deutschland	1782	235 132	1 167 702	2 013 484	5 929 182
Österreich-Ungarn . .	—	64 214	142 409	288 122	1 043 015
Frankreich	—	12 306	210 301	287 528	350 000[1]
Belgien	—	16 672	50 777	56 274	65 000[1]
Rußland	—	12 312	17 836	58 664	100 000[1]
Verein. Staaten . . .	—	—	—	91 729	3 676 896
Summe	2982	450 000	2 024 071	3 202 640	13 021 000

1) Geschätzt.

Den Wechsel, den die verschiedenen Stahlerzeugungsverfahren mit Hinsicht auf den prozentuellen Anteil an der Erzeugung in verschiedenen Jahren genommen haben, illustriert folgende Übersicht:[1])

		1878	1884	1890	1896	1901
		%	%	%	%	%
Deutschland	Bessemer	81	42	18	7,3	4,7
	Thomas	2,4	37	67	62,2	62,2
	Herdstahl	12,4	17	13	28,5	31,4
	Gußstahl	4	5	3	2	1,7
England	Bessemer	75	60	41	32	23
	Thomas	—	9	13,7	10,8	9,8
	Herdstahl	16	25	42,5	54,7	67,2
	Gußstahl	9	6	3,8	2,5	?
Verein. Staaten	Bessemer	90	89	84,4	74	64,6
	Thomas	—	—	1,8	—	—
	Herdstahl	4,5	7,6	12	24,9	34,6
	Gußstahl	5,5	3,4	1,8	1,1	0,8

Die Tabelle lehrt deutlich, daß in den Hauptstahlländern der saure Bessemerprozeß überall rückwärts geht, daß andrerseits überall die Herdstahlbereitung stark im Wachsen begriffen ist. Holley wird demnach wahrscheinlich recht behalten, wenn er sagt: Der Siemens-Martinprozeß wird noch zur Beerdigung des Bessemerprozesses gehen.

Die Erzeugung von Schweißeisen wird im letzten Jahrzehnt vom Flußeisen mehr und mehr zurückgedrängt, sie geht sowohl der absoluten wie der relativen Menge nach beständig zurück. Den Höhepunkt erreicht sie in England 1870, Frankreich, Österreich, Schweden 1882, Belgien 1887, Deutschland 1889, Amerika 1890.

Die Schweißeisenerzeugung[1]) betrug in einzelnen Jahren in 1000 Tonnen:

	1870	1879	1889	1897	1901
England	2600	1700	2254	1328	974
Deutschland	932	1216	1750	1111	900
Frankreich	670	875	809	827	554
Belgien	491	410	577	475	406
Österreich-Ungarn	232	175	300	191	—
Rußland	254	280	431	502	420
Schweden	260	290	275	156	165[2])
Italien	40	40	182	160	—
Spanien	50	50	52	81	65
Vereinigte Staaten	1170	1850	2158	—	—
Sonstige Länder	50	50	60	50	—
Summe	6749	6936	8848	ca. 6400	ca. 4600

1) z. Teil nach Beck, Geschichte des Eisens.
2) Von dem schwedischen Schweißeisen sind 90—94 % nach der Lancashire-Methode gewonnenes Herdfrischeisen und nur 1 % Puddeleisen.

Roheisenpreise (1000 kg in Mark).

Kärnten.

	ℳ
1572—1597	30,36
1598—1600	34,91
1601—1611 steigt bis	47,06
1612—1615 „ „	50,09
1616—1634	48,58
1635	51,61
1636—1642	54,59
1643	63,76
1644	59,20
1645—1649	59,20
1650—1652	57,08
1653	59,81
1654—1658	63,76
1659	56,16
1660	59,20
1661—1662	63,76
1663—1671 herunter auf	57,68
1672—1690	56,17
1691	51,61
1692—1700 steigt bis	53,74
1701—1707 „ „	63,76
1708	75,90
1709	80,46
1710—1716 fällt auf	72,86
1717—1721	89,56
1722—1727	89,56
1728—1734	84,10
1735—1737	78,94
1740—1742	75,90
1743—1750 steigt auf	82,58
1751—1789 konstant	82,59
1790—1793	105,65
1794—1799	115,37
1800	107,78

F. Münichsdorfer, Geschichtl. Entwickelung der Roheisenproduktion in Kärnten. 1873.

England.

	ℳ
1782—1785	109,01
1786—1790	97,05
1791—1795	125,20
1796—1800	127,95

Princes Price Current, Tooke u. Newmarch, Geschichte der Preise. 1858.

Schlesien.

	ℳ
1800	100,00
1808	110,20
1810	95,40
1820	87,20
1830	83,40
1831	83,00
1834	70,60
1840	85,60
1850	92,40

Willmer. Vergl. „Quellen“.

Vereinigte Staaten.

	ℳ
1731	60,00
1765	68,00
1790	120,00
1799	142,70
1800	148,63

Holzkohleneisen.

J. W. Swank, Manufactory of Iron in all Ages 1892.

Harz.

Herstellungskosten:	ℳ
1573—1590	41,64
1616—1617	55,31
1646	54,44
1654	41,60
1674—1695	52,41
1721—1731	50,14
1801	67,38

Beck, Geschichte des Eisens. III.

Landeisen von Bütow 1427	16,6 ℳ
Osemund-Eisen 1428	25,0 „
Ungarisches u. Steirisches 1424	50,0 „

Beck, Gesch. d. Eisens.

Engl. Holzkohlen-Eisen 1620	120,0 ℳ
Engl. Koks-Eisen 1620	80,0 „

Roheisenpreise für 1000 kg. 1782—1840.

England. Schottisches.

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
		1786	96,46	1791	124,02	1796	127,95
1782	132,88	87	90,55	92	123,03	97	127,95
83	118,11	88	88,58	93	123,03	98	127,95
84	88,58	89	103,35	94	127,95	99	127,95
85	96,46	90	106,50	95	127,95	1800	127,95
1782—85	**109,01**	**1786—90**	**97,05**	**1791—95**	**125,20**	**1796—1800**	**127,95**

Verein. Staaten.

1731	60 ℳ	1799	142,70 ℳ
1765	68 „	1800	148,63 „
1790	120 „		

	England	Schlesien	Verein. Staaten	Kärnten		England	Schlesien	Verein. Staaten	Kärnten
	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ		ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
1801	147,64	100,—	128,94	106,88	1821	129,92		137,80	109,30
2	147,64		121,07	117,49	22	128,94		137,80	109,30
3			115,16	127,51	23	123,04		138,77	100,19
4	157,50		117,13	130,55	24	148,63		157,48	85,61
5			121,07	132,07	25	216,54		184,06	84,40
1801—5	**153,54**		**120,67**	**122,90**	**1821—25**	**149,42**		**151,18**	**97,76**
1806			140,75	111,42	1826	177,17		183,08	84,40
7			152,56	105,35	27	140,75		154,53	91,08
8	157,50	110,20	157,48	109,30	28	125,—		137,80	91,08
9			157,48	97,15	29	111,22		137,80	84,40
10		95,40	149,60	72,87	30	98,42	83,40	137,80	84,40
1806—10	**157,50**		**151,57**	**99,22**	**1826—30**	**130,51**		**150,20**	**87,07**
1811			173,33	83,49	1831	88,58	83,—	137,80	
12			187,—	128,12	32	88,58		137,80	84,40
13	157,50		185,04	81,06	33	78,74		150,60	
14			181,10	118,40	34	83,66	70,60	119,10	91,08
15			211,61	112,37	35	88,58		119,10	106,26
1811—15	**157,50**		**187,62**	**104,69**	**1831—35**	**85,63**		**132,88**	**90,11**
1816			197,84	124,48	1836	132,88		163,38	
17	157,50		185,04	133,58	37	78,74		162,40	
18			166,34	77,11	38	78,74		126,97	106,26
19	172,25		143,70	92,60	39	88,58		118,11	
20	162,40	87,20	137,80	98,67	40	73,82	85,60	128,94	
1816—20	**161,43**		**166,14**	**105,29**	**1836—40**	**90,55**		**139,96**	**106,26**

Roheisenpreise für 1000 kg. 1841—1902.

	England		Schlesien	Verein. Staaten	Kärnten		England		Schlesien	Verein. Staaten	Kärnten
	Schottisches	Cleveland					Schottisches	Cleveland			
	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ		ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
1841	59,06			112,21	100,19	1871	59,10	153,10	82,00	138,26	123,86
42	49,21			107,73	97,15	72	102,20	220,80	117,40	192,58	129,13
43	39,37			105,32	95,63	73	117,70	251,00	125,20	128,94	132,98
44	54,14			111,22	97,15	74	87,80	205,80	79,80	119,10	115,05
45	74,80			115,16	103,22	75	66,10	168,10	69,74	100,40	91,88
1841—45	**55,32**			**110,33**	**98,67**	**1871—75**	**86,58**	**199,76**	**94,83**	**135,86**	**118,58**
1846	67,50	190,70	—	113,66	102,01	1876	58,70	145,60	57,80	87,60	86,79
47	65,60	195,80	—	119,10	100,19	77	54,50	135,50	61,03	74,29	82,62
48	40,50	140,50	—	104,36	97,15	78	48,60	112,90	55,40	69,37	77,96
49	45,70	125,50	—	89,57	97,15	79	47,20	115,40	51,67	84,65	77,83
50	44,30	118,00	92,40	82,16	95,63	80	54,70	135,50	66,75	112,21	81,31
1846—50	**52,72**	**154,10**	—	**101,77**	**98,43**	**1876—80**	**52,74**	**128,98**	**58,53**	**85,62**	**81,30**
1851	39,90	110,40	87,00	83,15	97,15	1881	49,30	115,40	55,88	98,90	87,33
52	45,30	125,50	87,00	89,05	105,35	82	49,50	125,50	66,08	101,38	92,72
53	62,50	185,70	116,00	142,21	109,90	83	46,90	115,40	57,79	88,11	93,84
54	80,10	200,80	135,00	145,18	109,90	84	42,20	102,90	54,48	78,27	92,45
55	71,00	170,70	135,20	109,25	109,90	85	42,00	97,90	48,31	70,87	83,95
1851—55	**59,74**	**158,62**	**112,04**	**113,77**	**106,44**	**1881—85**	**45,98**	**111,42**	**56,51**	**87,50**	**90,06**
1856	72,80	178,20	93,00	106,79	116,22	1886	40,10	92,90	43,54	73,66	72,90
57	69,40	165,60	99,00	103,84	118,31	87	42,40	92,90	49,54	82,36	72,93
58	54,50	140,50	89,60	87,60	118,31	88	40,10	97,90	52,20	74,33	77,35
59	52,00	135,50	85,00	92,01	106,26	89	47,90	125,50	58,54	69,88	80,92
60	53,70	130,50	75,00	89,57	106,26	90	47,80	128,00	66,60	72,44	81,26
1856—60	**60,48**	**150,06**	**88,32**	**95,96**	**113,07**	**1886—90**	**43,66**	**107,44**	**54,08**	**74,63**	**77,07**
1861	49,40	120,50	70,00	79,73	106,26	1891	47,40	112,90	48,21	68,90	83,13
62	53,20	125,50	79,00	93,98	106,26	92	42,00	110,40	48,88	61,02	83,30
63	56,00	140,50	81,00	138,78	100,19	93	42,50	100,40	50,21	48,23	83,13
64	57,50	165,60	84,00	233,27	84,95	94	42,80	97,90	49,30	44,88	78,03
65	55,00	155,60	89,20	181,60	78,94	95	44,60	97,90	48,30	56,10	76,50
1861—65	**54,22**	**141,54**	**80,64**	**145,47**	**95,32**	**1891—95**	**43,86**	**103,90**	**48,98**	**55,83**	**80,82**
1866	60,70	145,60	87,00	184,55	65,27	1896	46,10	37,90	57,90	48,40	73,78
67	53,70	135,50	75,20	173,72	78,94	97	45,40	41,20	61,30	40,00	73,54
68	53,00	128,00	72,20	154,53	95,63	98	47,20	41,10	59,70	44,40	75,48
69	53,50	135,50	77,60	159,94	113,85	99	63,90	57,50	72,10	92,00	73,27
70	54,50	148,10	75,60	130,91	118,31	1900	69,40	70,60	88,01	52,00	75,06
1866—70	**55,08**	**138,54**	**77,52**	**160,73**	**94,40**	**1896—1900**	**54,40**	**49,66**	**67,80**	**55,36**	**74,23**
						1901	—	46,10	66,50	67,00	75,40
						1902	—	46,55	61,30	—	—

Roheisenpreise in fünfjährigen Perioden.

	England Schottisches Eisen	Kärnten	Schlesien	Vereinigte Staaten	England Cleveland-Eisen
	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
1801—05 . . .	153,54	122,90	—	120,67	—
1806—10 . . .	157,50	99,22	—	151,57	—
1811—15 . . .	157,50	104,69	—	187,62	—
1816—20 . . .	161,43	105,29	—	166,14	—
1821—25 . . .	149,42	97,76	—	151,18	—
1826—30 . . .	130,51	87,07	—	150,20	—
1831—35 . . .	85,63	90,11	—	132,88	—
1836—40 . . .	90,55	106,26	—	139,96	—
1841—45 . . .	55,32	98,67	—	110,33	—
1846—50 . . .	52,72	98,43	—	101,77	154,10
1851—55 . . .	59,74	106,44	112,04	113,77	158,62
1856—60 . . .	60,48	113,07	88,32	95,96	150,06
1861—65 . . .	54,22	95,32	80,64	145,47	141,54
1866—70 . . .	55,08	94,40	77,52	160,73	138,54
1871—75 . . .	86,58	118,58	94,83	135,86	199,76
1876—80 . . .	52,74	81,30	58,53	85,62	128,98
1881—85 . . .	45,98	90,06	56,51	87,50	111,42
1886—90 . . .	43,66	77,07	54,08	74,53	107,44
1891—95 . . .	43,86	80,82	48,98	55,83	103,90
1896—1900 . . .	54,40	74,23	67,80	55,36	49,66

Tafel II zeigt die Bewegung der Preise einiger typischer Eisensorten.

Roheisenpreise. Quellen und Bemerkungen.

England. 1782—1830 Preise für englisches Eisen in Gänzen nach dem ältesten in London existierenden Princes Price Current (Took und Newmarch, Geschichte der Preise. 1858) umgerechnet. 1831—45 Trade circulars von Robinows und Majoribanks, Schottisches Eisen in Glascow (Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wes. 1854 u. f.). 1846—95 Schottisches Eisen und Cleveland-Eisen, Großhandelspreise in London: $^1/_4$ Jahrsh. z. Statist. des Deutschen Reichs 1896. 1896—1902 Stahl und Eisen 1903. Heft 3 und 1901. 1006.

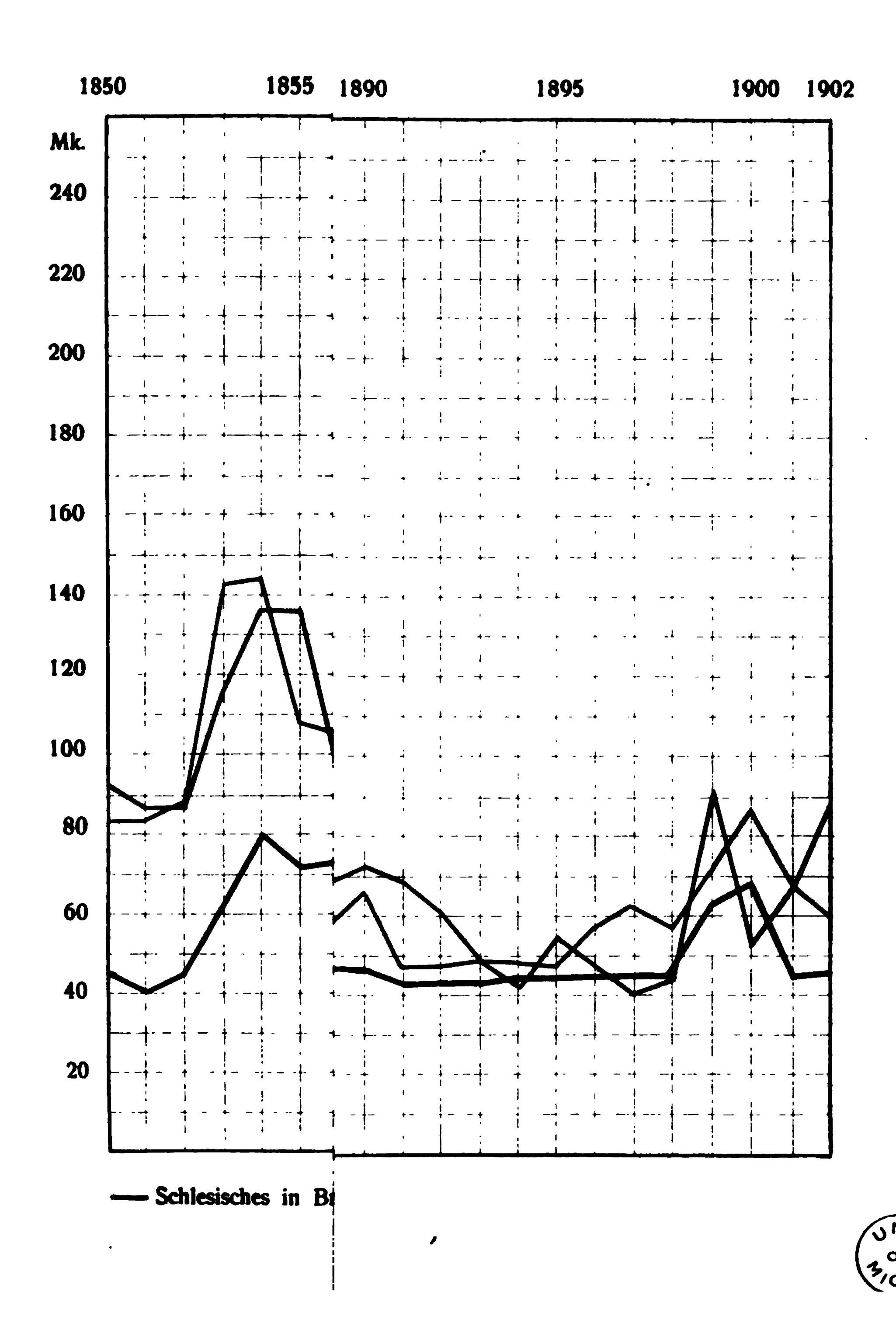
Schlesien. 1800—1873 Gleiwitzer Verkaufspreis, Willmer (Z. f. B.-, H.- und Sal.-Wes. 1874). 1874—78 Kosmann, Oberschlesische Koksroheisenpreise. 1879—1900 $^1/_4$ Jahrsh. z. Statistik d. Deutsch. Reichs.

Verein. Staaten. 1799—1850 Preise für Holzkohlenroheisen nach J. W. Swank, The manufactory of Iron in all Ages. 1892. 1850—1900 Gießerei-Roheisen nach Mineral Industry.

Kärnten. F. Münichsdorfer, Geschichtl. Entwickelung der Roheisenproduktion in Kärnten. 1873. 1572—1872. 1872—1901 Statistisches Jahrbuch des k. u. k. Ackerbau-Ministeriums. (Frischroheisen.)

Tafel II.

-1902.



Kupfer.

Geschichtliches.

Über das Alter des Kupfers und dessen erstes Auftreten, namentlich in Hinsicht auf das gleichzeitige oder spätere Vorkommen von Eisen, sind die Ansichten immer noch nicht ganz übereinstimmend. Noch immer wird die Annahme verbreitet, daß auf die Steinzeit eine Bronzezeit und auf diese die Eisenzeit gefolgt sei. Ganz abgesehen davon, daß diese Reihenfolge nur von Fall zu Fall Gültigkeit haben könnte und dieselbe in Einzelfällen durch Vorkommen oder Fehlen der betreffenden Erze unhaltbar wird, sprechen, wie vorher schon auseinandergesetzt wurde, namentlich metallurgische Gründe stark gegen die Ansicht, daß die Bekanntschaft des Menschen mit dem Kupfer älter sein müsse als die mit dem Eisen. Der Umstand, daß mehr Bronze- wie Eisengegenstände sich bis auf unsere Zeit erhalten haben, liegt in der größeren Widerstandsfähigkeit der Legierung gegen Luft und Feuchtigkeit, ist aber kein Beweis für den ausschließlichen oder häufigeren Gebrauch der Bronze. Soviel steht jedenfalls fest, daß den meisten Kulturvölkern beim Eintritt in die Geschichte Eisen und Kupfer bekannt waren. Diejenigen Völker nun, welche selbständig die Bronzelegierung (Kupfer-Zinn-Mischung) herstellten, mußten notwendigerweise vorher mit der Metallurgie des Kupfers vertraut sein. Andrerseits war zur Bronzebereitung noch Zinn unumgänglich nötig; Zinnerze haben aber eine weit geringere Verbreitung als Kupfererze. In den ältesten Zeiten kommen als Zinnproduzenten nur in Betracht: der Parapamisus im Gebiete der Drangen, Hinterindien und der indische Archipel. Das Zinn kann wohl durch Handel aus Indien gekommen sein, die Erfindung der Bronze stammt aber nicht aus Indien, da nach alten Schriftstellern Bronze aus westlichen Ländern eingeführt wurde. Wahrscheinlich ist die Bronze zuerst von semitischen Völkern Westasiens oder auch am unteren Euphrat dargestellt worden. Die Phönizier monopolisierten bald den sehr wichtigen Zinnhandel, bildeten die Technik der Bronzedarstellung weiter aus und brachten auf ihren Handelsfahrten ihre Kunst, hauptsächlich aber ihre Bronzeerzeugnisse zu den anderen Völkern, so auch bis zu dem Norden Europas. Hierfür spricht die Übereinstimmung der Grundformen für Waffen etc., die Zusammensetzung der Bronze und der Umstand, daß auch die Bewohner Dänemarks und die Pfahlbauer in der Schweiz Bronzegeräte besaßen, trotzdem in diesen

Ländern weder Kupfer noch Zinn vorkommt. Die Phönizier setzten ihre Bronze aus 90 % Kupfer und 10 % Zinn zusammen. Sie waren Meister im Bronzeguß.

Die Tatsache, daß den ältesten Kulturvölkern beim Eintritt in die Geschichte Kupfer bereits bekannt war, hat man dadurch zu erklären gesucht, daß Kupfer an der Erdoberfläche sich in gediegenem Zustande finde, wie z. B. am Oberen See in Nordamerika, und daß dieses direkt zur Verarbeitung geeignet gewesen sei. Diese Annahme trifft allerdings für die Gegenden um den Oberen See zu, da die Indianer bei der Ankunft der Europäer Waffen aus solchem Kupfermetall besaßen; in anderen Ländern kommt aber gediegenes Kupfer nur in so verschwindend geringen Mengen vor, daß eine allgemeine Verwendung ausgeschlossen gewesen wäre. Kupfer fand sich in den ältesten chaldäischen Trümmerstätten zusammen mit Steinwerkzeugen und Goldschmuck.[1]) Bemerkenswert ist der assyrische Name des Kupfers „kipar". Man denkt dabei sofort an die Insel Cypern, Kypros, wovon das Metall bei den Römern den Namen aes Cyprium erhielt, später cuprum, aus dem dann unser deutsches „Kupfer" wurde.[2]) Das assyrische Wort kipar ist aber älter als der Name der Insel, welche in alten Inschriften Jatnan heißt. Daher ist die Bezeichnung „Kupfer" semitischen Ursprungs. In den Grabkammern zu Ur und Erek fanden sich kupferne Schalen, in den Trümmern von Mugheir (Ur) blauglasierte Ziegel mit Kupfernägeln, in den Palästen von Ninive Spangen, Waffen etc. aus Kupfer. Die Kupfererze kamen aus dem Tigrisgebiete. Die Meder mußten nach einer Tributliste „das Produkt ihrer Bergwerke" abliefern; Damaskus zahlte um das Jahr 800 v. Chr. an Phul 3000 Talente Kupfer. Die Chaldäer verstanden Bronze zu schmelzen und zu gießen. In der Nähe von Bagdad hat man eine Bronzestatuette aufgefunden, welche den Namen der elamitischen Könige Kim-Aku und seines Vaters Kudur-Mabuk trägt; sie müßte um ca. 2000 v. Chr. angefertigt sein. Hencey hat eine kolossale Lanze ausgegraben, die die Inschrift eines Königs von Kisch, dessen Zeit noch vor Our-Nina zurückgeht, trägt, die also aus der Zeit von 4000 v. Chr. stammen müßte. Die Lanze sowie Beile etc. bestanden nach Berthelot (Das Kupferzeitalter in Chaldäa) aus reinem Kupfer. Lenormant schreibt die Erfindung der Bronzedarstellung der turanischen Urbevölkerung Mesopotamiens zu, die

1) Beck, Geschichte des Eisens. 1896.
2) Auch: cobre, copper, cuivre.

sich durch große metallurgische Kenntnisse auszeichnete; nebenbei fand sich im nahen Gebiete der Drangen Zinn und auch Kupfer an den Ausläufern des Parapamisus. Die Assyrer haben in ihrer Keilschrift ein eigenes Zeichen für Bronze, was die Ägypter nicht hatten. Sie waren sehr geschickt in getriebener Arbeit. Sicher ist, daß in dem ganzen Jahrtausend vor Christus die Assyrer und Babylonier ihr Zinn durch die Phönizier erhielten. Die 179 Tore in der Mauer von Babylon hatten Sturz und Pfosten von Kupfer (Herodot I 178). Dasselbe berichtet Diodor (17. 71) von den Toren von Persepolis, welche außerdem noch 20 Ellen hohe kupferne Pallisaden hatten.

Für die alten Ägypter war das Kupfer das wichtigste Nutzmetall. Sie betrieben Kupferbergwerke in den verschiedensten Teilen des Reiches. Zur Zeit der 18. Dynastie waren die ausgedehntesten diejenigen von Akaba. Lepsius hat Reste von Kupferbergwerken, welche zur Zeit Thutmosis III., 1600—1400 v. Chr. blühten, am Sinaiabhange gefunden. Hier finden sich ausgedehnte Schlackenhalden. Schmelzproben ohne alle Zuschläge ergaben ein Ausbringen von 18 %, was die leichte Gewinnung des Kupfers durch die Ägypter erklärt. Die ältesten und merkwürdigsten Bergwerke sind die im Tale Wadi Meghara auf der Sinaihalbinsel; diese sind von 5000 v. Chr. bis 1320—1200 v. Chr. bearbeitet worden und kamen wegen Armut der Erze zum Erliegen. Snefru legte 3433 v. Chr. eine künstliche Wasserversorgung für die Grube an. Aus dem Kupfer dieser Grube besteht das Scepter von Pepi I., 6. Dynastie. Es existieren noch Ofenbruchstücke, Tiegel, Schlacken etc. Kupfer wurde in Ziegelform gegossen (ca. 1800 g) wie Silber und Blei. Zur Zeit der 4. Dynastie war die Bronze noch unbekannt, sie wurde jedenfalls erst während der 12. oder 18. Dynastie durch den Handel eingeführt. In den Inschriften findet sich bei Bronze häufig das Beiwort: aus Asien. Bronze wurde für den Guß von Statuetten und Amuletten verwendet. 1876 wurde eine Statuette von 68 cm Höhe in der Nähe der Pyramiden gefunden, welche der Haartracht nach aus der 4. oder 19. Dynastie stammt. Aus der Zeit Ramses II. (1350 v. Chr.) sind Hohlguß-Statuetten erhalten. 3,9 m unter der Statue Ramses III., welche seit 1250 v. Chr. auf ihrer Stelle steht, wurde das Bruchstück eines Messers gefunden, welches aus 97,12 % Kupfer bestand und 2,29 % Arsen, 0,43 % Eisen und 0,24 % Zinn enthielt.

Die Phönizier handelten nicht nur mit Kupfer und „Erz“, wie die Bronze bezeichnet wird, sondern sie hatten auch die Bronze-

Industrie zu hoher Blüte gebracht. Sie gewannen Kupfer aus eigenen Gruben auf der durch ihren Kupferreichtum im Altertum berühmten Insel Cypern, zu Tartessa in Cilicien und zu Temessa in Unteritalien, ferner auf Euböa. Sie verschafften der Bronzekomposition mit stereotyper Mischung große Verwendung und Verbreitung. Ihre künstlerischen Motive waren chaldäische oder ägyptische, und sie waren Meister im Bronzeguß. Vor dem Tempel von Gades standen im 11. Jahrhundert v. Chr. zwei mächtige Bronzesäulen (Strabo III 5, 5). Die Gießer von Tyrus gossen, wie später beim Tempelbau in Jerusalem angeführt werden wird, großartige Gegenstände. Größere Werke wurden aus gegossenen Einzelstücken zusammengenietet. Homer erwähnt einen sidonischen Mischkrug; David erhielt von König Hamath als Geschenk sidonische Bronzegefäße. Die Phönizier kannten ebenso wie die Ägypter den Hohlguß; von ihnen lernten diese Kunst die Griechen, welche es zu außerordentlicher Fertigkeit darin brachten.

Den Israeliten war Kupfer beim Eintritt in die Geschichte ebenfalls bekannt. Im alten Testament wird desselben häufig gedacht. Moses erwähnt einen Mann mit Namen Thubalkain, welcher „ein Meister in allerlei Erzwerk“ gewesen sei (ca. 4000 v. Chr.) (1. Mos. 4, 22). Thubalkain war ein Tibarener, welche zwischen Armenien und dem Kaukasus wohnten, wo bedeutende Kupfervorkommen auftreten. Die Bronzegießerei war demnach eine bekannte Sache. Ein lebendiges Bild vom Stande dieser Technik gibt uns das 1. Buch der Könige (7, 13 f.), wo es bei der Beschreibung des Tempelbaues unter Salomo (um 1000 v. Chr.) heißt: „Und der König Salomo sandte hin und ließ holen Hiram von Tyrus (also einen phönizischen Künstler), ... der war ein Meister im Erz, voll Weisheit, Verstand und Kunst, zu arbeiten allerley Erzwerk ... Er machte zwo eherne Säulen, eine jegliche 18 Ellen (ca. 12 m) hoch und ein Faden von 12 Ellen war das Maß um jegliche Säule her (= ca. 2,7 m Durchmesser). Und machte zween Knäufe von Erz gegossen, oben auf die Säulen zu setzen und ein jeglicher Knauf war 5 Ellen hoch (ca. 3,8 m). Und er machte ein Meer (Wasserbecken), gegossen, 10 Ellen weit (ca. 7,6 m) von einem Rande zum andern, und 5 Ellen hoch (ca. 3,8 m), und eine Schnur 30 Ellen lang war das Maß ringsum ... Und es stand auf 12 Rindern ... Seine Dicke war aber eine Hand breit ... Er machte noch 10 eherne Gestühle ... an den Seiten Löwen, Ochsen, Cherubim ... dann 10 eherne Kessel ... Töpfe, Schaufeln, Becken ... Und alle diese Gefäße ... waren von lauterem Erz. In der

Gegend am Jordan ließ sie der König gießen, in dicker Erde, zwischen Suchoth und Zarthän. Salomo ließ die Gegenstände ungewogen wegen der großen Menge Erz." — Außerdem fertigte Hiram noch viele Gegenstände aus lauterem Golde. Auf die Metallurgie des Kupfers beziehen sich noch folgende Stellen: 2. Mos. 31, 1—5; 35, 30; 5. Mos. 8, 7; 1. Könige 14, 27; 2. Chronika 2, 7; Esra 8, 27; Hesekiel 22, 18. In der oben angeführten Stelle handelt es sich unzweifelhaft um Bronzeguß, denn Kupfer in dieser Weise zu gießen verstanden die Alten nicht, und Messing eignet sich nicht zu solchem Massenguß. Diesen erstaunlichen Leistungen des Hiram schließen sich die Riesenwerke in spätgriechischer und römischer Zeit an. Am Hafeneingange von Rhodus stand der sog. Koloß von Rhodus, eine 30 m hohe Gestalt des Apollo, welche mit ausgespreizten Beinen auf zwei Dammpfeilern stand und den Eingang des Hafens schützte; Segelschiffe konnten darunter hindurch fahren. Der Lindier Chares, welcher das Kunstwerk schuf, brauchte zwölf Jahre Arbeit und 3000 Talente (1,2 Mill. Mark). In Tarent stand eine 20 m hohe Jupiterstatue von Lysippus und zu Plinius' Zeiten wurde eine 30 m hohe Nerostatue von Zenodorus errichtet, welche 4 Mill. Mark kostete. (Die Bavaria in München ist 20 m hoch, 80 t schwer, besteht aus 12 Stücken und kostet 1 Mill. Mark.)

Die alten Griechen benutzten ebenfalls Kupfer zu Waffen etc. Homer nennt am häufigsten von den Metallen ὁ χαλκὸς, das Kupfer, welches meist mit „Erz" übersetzt wird, aber vom technischen Standpunkt aus nur mit Kupfer zu erklären ist. Die Griechen bezeichnen Bronze nicht besonders, höchstens als „helles" Kupfer. Bronzesachen haben sich selten gefunden. Schliemann hat in Troja Kupfergefäße ausgegraben, welche aus 98,7 % Kupfer bestanden. Die gefundenen Bronzegegenstände haben die Zusammensetzung der phönizischen Handelsbronze; zu Homers Zeiten (ca. 900 v. Chr.) war jedenfalls Bronze sehr selten. Agamemnon hatte einen Panzer aus Kupfer, Achilles einen kupfernen Schild, außerdem benutzten die Trojanischen Helden (1194—1184) Kupfer für Schwerter, Lanzenspitzen, Messer etc.[1]) Die alten berühmten Kupferbergbaue auf Euböa (Chalkis) waren zu Homers Zeiten noch nicht in Betrieb, sie waren im 1. Jahrhundert v. Chr. aber schon erschöpft. Klearch aus Rhegium stellte 650 v. Chr. auf der Burg zu Sparta ein getriebenes

1) Odyss. 7, 86; 8, 507. Ilias 4, 510; 13, 180; 16, 408; 5, 722; 18, 369; 4, 448; 11, 351; 7, 41; 3, 335; 11, 34 u. a. O.

Erzbild auf. 630 weihte Koläos von Samos dem Tempel der Hera ein gewaltiges Erzbecken mit Greifenköpfen, welches von 8 knieenden Erzfiguren getragen wurde. Glaukos von Chios fertigte 615 v. Chr. den bekannten Mischkrug des Allyates, und Diponeus und Skyllos von Kreta gossen zwischen 600—560 eine Statue des Krösus, welche nachher übergoldet wurde. Den Bronzeguß soll Rhökos um 600 in Griechenland eingeführt haben. Später stellten die Griechen dünnwandigen Bronzeguß von unerreichter Feinheit her.

In Italien zeichneten sich die Etrusker in den ältesten Zeiten durch ihre metallurgischen Kenntnisse aus. Die älteste aufgefundene Bronzearbeit ist ein getriebener Erzuntersatz von Polledora (im Brit. Museum), dessen Figuren ganz phönizisch-ägyptischen Typus aufweisen. Tyrrhenische Erzleuchter gingen später viel nach Griechenland. Jede Stadt scheint ihre Münzen geschlagen zu haben, ursprünglich Stabmünzen aus Kupfer von parallelepipedischer Form (Müller, Etrusker I 380). Bei der Eroberung von Volsinii durch die Römer (vor den punischen Kriegen) wurden 2000 Bronzestatuetten erbeutet. Die Etrusker gewannen Kupfer bergmännisch auf Elba. Die Kupferbergwerke von Volaterrae und die Silbergruben von Montieri wurden ebenfalls von den Etruskern eröffnet. Den Bergbau auf Elba erwähnt Aristoteles (de mirab. auscult. c. 95), Diodor Siculus (Bibl. hist. V 13), Virgil. Bei den Römern bestanden die ältesten Münzen aus bleihaltigen Legierungen, welche in Barren gegossen wurden mit Abbildungen von Schafen, Rindern, Schweinen (daher der Name pecunia von pecus Vieh), sie wurden unter Servius Tullius eingeführt. 450 v. Chr. kamen Bronzemünzen auf, das Bronze-Aß wog ein Pfund und zeigte die Abbildung eines Schiffes. Das Kupfergeld wurde mit der Zeit unbequem, da man bei größeren Zahlungen mit Frachtwagen fahren mußte (Livius IV 6), deshalb wurde 268 v. Chr. Silbergeld eingeführt. Die ältesten Bronzefiguren in Rom, wie z. B. die Wölfin auf dem Kapitol, waren etruskische Arbeit. Zu Plinius' Zeiten war der Kupferhüttenprozeß schon ziemlich ausgebildet; man verstand geschwefelte Erze zu verarbeiten und kannte auch die Ausfällung des Kupfers durch Eisen aus Zementwässern. In Rom unterschied man vier verschiedene Bronzesorten, je nach ihrer Farbe (darunter jedenfalls auch Messingmischungen mit Zink), das cyprische, delische, äginetische und korinthische; letzteres stand im Preise höher wie Silber. Das Wort „χαλκὸς" (Chalkos) der Griechen und „aes" der Römer wird für reines Kupfer, aber auch für Bronze- und Messinglegierungen gebraucht. Plinius z. B. bezeichnet mit „aes"

an einer Stelle Messing (aes fit e lapide acroso, quem vocant cadmiam [vergl. Zink]), an einer anderen Kupfer (fit ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio). Aus der Bezeichnung aes cyprium wurde später cuprum.[1] Plinius kannte die Eigenschaft des Kupfers, Glasflüsse blau zu färben.[2] Vor ihm hatte jedoch schon Theophrast (300 v. Chr.) und Diodor (1. Jahrhundert v. Chr.) ähnliche Angaben gemacht, und Demokrit von Abdera (im 5. Jahrh.) soll sogar schon Smaragde nachgeahmt haben. Auch die Rotfärbung des Glases durch Kupferoxydul war Plinius bekannt. Zur Verhüttung benutzte man hauptsächlich geschwefelte Erze: chalcites, pyrites; jedoch auch oxydische Erze, z. B. Kupferlasur aus Scythien (Theophrast, de lapid. 98); auf Cypern wurde auch Aurichalcit gewonnen (ein Kupfer und Zink haltendes Erz). Die Stadt Temese, woher Mentis (Odyssee I 184) Kupfer holen wollte, lag nach Angaben Strabos (VI 9, 1) im heutigen Calabrien, wo damals Kupferbergbau umging. Plinius erwähnt Kupfergruben in Norditalien, Wallis, bei Lyon, welche aber im Vergleich mit den spanischen und cyprischen Gruben nicht ergiebig gewesen sein können. Nach Dioscorides (V 104. 105) lieferte Armenien und Macedonien Malachit; nach Strabo (XIII 1. 51) lagen Kupferbergwerke bei Cisthene südlich von Troja, im nördlichen Kleinasien, Thracien, am Pangäus. Die spanischen Gruben lieferten das berühmte marianische und cordubensische Kupfer (Plinius 34, 11). Das für die Bronzebereitung nötige Zinn kam zunächst aus Hinterindien und aus Ariana bei den Drangen (Strabo, Geogr. XV. 2. 10), dem heutigen Iran. Das Homerische Wort Kassiteros heißt im Sanskrit Kastira und weist auf Handelsverbindungen mit dem Osten hin. Im 11.—10. Jahrhundert kamen die Phönizier nach England und noch später lieferte Portugal Zinn; Plinius (34, 16) sagt: „jetzt ist es ausgemacht, daß es (Zinn) sich in Lusitanien und Galäcien findet". Aus einer anderen Quelle, nämlich China, müssen die Tschuden ihr Zinn bezogen haben. Sie wohnten am Altai und erschürften Kupfererze in den oberen Schichten; man hat von ihnen im östlichen Sibirien über 1000 kleine aus Backsteinen erbaute Kupferschmelzöfen gefunden. Sie verschmolzen nur Erze mit mehr als 10 % Kupfer; ihre Bronzemischungen haben 20 % Zinn. Um 200 v. Chr. wurden sie vertrieben, ein Teil eröffnete neue Bergwerke am Ural.

---

1) Zuerst bei Spartianus 290 n. Chr.

2) Kopp, Geschichte der Chemie. 1847.

Merkwürdig ist es, daß in England, welches später sehr viel Kupfer lieferte und wo Zinnerze und Kupfererze zusammen vorkommen, anfänglich Kupferbergbau nur höchst schwach betrieben wurde, denn Cäsar (De bell. Gall. V 12) erwähnt ausdrücklich, daß Kupfer von anderen Ländern eingeführt werde (55 v. Chr.). Sicherlich haben schon vor Ankunft der Römer die Kelten etwas Kupfer gewonnen, da Erze auf Anglesea zu Tage treten; ebenso die Römer; die Menge war aber unbedeutend. Bis zum Jahre 1558 kann man in England von einem Kupferbergbau nicht sprechen. Unter Elisabeth wurden in Cornwallis die Gruben von deutschen Bergleuten eröffnet, gelangten aber erst Anfang des 18. Jahrhunderts zu Bedeutung. Die Produktion nahm beständig zu bis 1852, von wo an der Rückgang beginnt. Auf Anglesea wurden erst 1768 die Kupfergruben eröffnet; sie brachten 1779 soviel Kupfer auf den Markt, daß die Preise stark herunter gingen. Von 1828 beginnt in England die Einfuhr und Verhüttung fremder Kupfererze.[1])

Die größte Ausdehnung im Altertum hatte wohl der Kupferbergbau in Spanien.[2]) In der Provinz Huelva wurde schon von den Phöniziern lebhafter Kupferbergbau betrieben, wie die vorhandenen Schlackenmengen zeigen, deren Menge auf 2 Mill. Tonnen geschätzt wird. Unter der römischen Herrschaft folgte eine neue 400jährige Betriebsperiode mit noch größerem Erfolg bis ungefähr 412 n. Chr. Die römischen Schlackenhalden unterscheiden sich deutlich von den phönizischen und betragen ca. 18 Mill. Tonnen. Drei Viertel davon entfallen auf Rio Tinto und Tharsis. Deligny berechnet daraus eine durchschnittliche jährliche Produktion von 2400 t Kupfer, was bei den mangelhaften Hilfsmitteln Staunen erregen muß. Unter Goten- und Maurenherrschaft ruhte der Kupferbergbau fast ganz. Erst 1824 kamen in der Provinz Huelva einige neue Felder zur Verleihung. In Rio Tinto begann eine neue Periode 1727; die Grube wurde vom Staate bald selbst betrieben, bald verpachtet und schließlich an eine deutsch-englische Gesellschaft 1871 verkauft. Rio Tinto ist jetzt der drittgrößte Kupferproduzent der Welt. Tharsis wurde 1853 von Deligny entdeckt und steht hinsichtlich seiner Produktion an sechster Stelle.

Bei den alten Germanen war jedenfalls Eisen viel früher bekannt als Kupfer und Bronze. Tacitus erwähnt nichts von Kupfer.

---

1) Hunt, British Mining 1884.

2) Caron, Z. f. B.-, H.- und Sal.-Wes. 1880. 105.

Die gefundenen Bronzegegenstände sind ihnen durch den Handel zugeführt worden. Nach der Völkerwanderung verschwindet die Bronze als Metall der Bewaffnung. Mit der Völkerwanderung verschwinden aber auch alle Nachrichten über den Bergbau in Deutschland und erst nach 860 finden sich wieder Angaben. Die Franken am Main trieben um diese Zeit Bergbau, von ihnen ist der Kupferbergbau am Rammelsberge bei Goslar 968 unter Otto I. eröffnet worden; diese Lagerstätte wird noch jetzt abgebaut. In Sachsen begann der Bergbau bei Mittweida und Frankenburg 922—930. Die alte Fundgrube bei Biensdorf, „wo das gewachsene Silber und gediegene Kupfer zu Tage ausgesetzt“, hat von 928—1423 beständig Ausbeute gegeben, sie wurde 922 eröffnet. Auf allen Gängen der verschiedenen Reviere (vergl. Silber) findet sich Kupfer; im 15. bis 17. Jahrhundert bestanden eine ganze Anzahl kleiner Kupferhütten im oberen Erzgebirge und im Vogtlande. Da alle Kupfererze silberhaltig waren, so ging das Kupfer auf eine bei Chemnitz ehemals bestehende Saigerhütte[1]) und auf die 1493 bei Grünthal erbaute Saigerhütte zur Entsilberung. Jetzt werden alle Kupfererze in den Freiberger Hütten verschmolzen. In Schlesien hat früher ebenfalls lebhafter Kupferbergbau bei Kupferberg stattgefunden, welcher bis ins 12. Jahrhundert zurückreicht.[2]) Der wichtigste Kupferbergbau Deutschlands ist derjenige des Mansfelder Bezirkes. 1199 haben nach Spangenbergs Chronik (1572) zwei Bergleute, Nappian und Neucke, bei Hettstedt, da wo später der Ort Kupferberg entstand, den Bergbau auf Kupferschiefer eröffnet; die Grafen von Mansfeld wurden 1215 vom Kaiser Friedrich II. mit dem Bergbau belehnt. 1364 wurde die sog. kaiserliche Berggrenze festgesetzt und 1466 dem Herzog, später dem Kurfürsten von Sachsen das oberlehnsherrliche Recht übertragen. Der Bergbau ging zurück, 1570 wurden $^3/_5$ der Bergwerke sequestriert, Anfang des 17. Jahrhunderts die letzten $^2/_5$. Seit 1673 ist der Bergbau für frei erklärt. 1675 entstanden die Ober- und Mittelhütte bei Eisleben, die Kreuzhütte bei Leimbach, die Silberhütte bei Mansfeld, 1723 die Kupferkammerhütte bei Hettstedt. Die gemeinsame Entsilberung des Schwarzkupfers geschah auf der Saigerhütte bei Leimbach. 1851 gelang endlich die gänzliche Verschmelzung der fünf Gewerkschaften unter der Bezeichnung Mansfelder Kupferschiefer bauende Gewerkschaft. — In Hessen wurde 1590 bei Frankenberg (bei Kassel) ein Kupferbergbau eröffnet,

1) wird 1673 erwähnt. 2) um 1100 begonnen.

welcher bedeutende Mengen sehr silberhaltigen Kupfers lieferte. 1594 wurde eine Saigerhütte an der Edder errichtet. Gruben und Hütten gingen 1818 bez. 1820 ein. — Bei Stadtberge in Westfalen, dessen Kupferbergwerke schon 1150 von Conrad III. an das Kloster Corvey an der Weser gegeben wurden, findet auch jetzt noch Kupfergewinnung durch Laugerei statt. — Bedeutender Bergbau hat ehemals bei Ilmenau und Roda stattgefunden, ebenso in der Gegend von Saalfeld, welcher am „Roten Berge“ schon 1295, im Könitzer Revier 1306 betrieben worden sein soll. Bei Kamsdorf wurde Kupfer gewonnen von 1715—1867, die Gruben erlagen wegen niedriger Preise. Zwischen Meißner und Werra fand sich ein Kupferschieferflöz, welches durch die Bilsteiner und Hundelshäuser Bergwerke im Mittelalter abgebaut wurde. In der Eifel wird bei Commern noch etwas Malachit gewonnen. In vergangenen Zeiten war das Kupfer von Herrenstein bei Trarbach an der Mosel (begonnen 1500) wegen seiner Reinheit berühmt. Die Gruben von Rheinbreitenbach bei Honnef wurden schon zur Römerzeit betrieben.

Die österreichisch-ungarische Kupfererzeugung ist jetzt viel weniger bedeutend wie früher. In Ungarn trieben schon die Römer stark Kupferbergbau; nach dem Erliegen durch die Völkerwanderung blühte er durch sächsische Bergleute im Mittelalter wieder auf. Schon 1142 kamen Sachsen und Flandern an die Zips, infolge der Besetzung des Landes durch die Tartaren aber unterblieb der Bergbau, bis 1243 wieder sächsische Bergleute herbeigerufen wurden, welche die 16 Zipser Städte gründeten. Der Bergbau zu Schemnitz begann 745, zu Kremnitz 770 und zu Altsohl 795. Schon vor dem 14. Jahrhundert diente in Ungarn Kupfervitriollauge zur Kupfererzeugung, welche in Herrengrund als wässrige Auflösung aus den Gruben floß und später absichtlich erzeugt wurde. 1497 wurde die Zementation des Kupfers durch Eisen in Schmöllnitz eingeführt. In Siebenbürgen ist das Balanbanyaer Kupferwerk das einzige zur Zeit. In Böhmen wurde der Graslitzer Kupferbergbau 1272 eröffnet, man verschmolz die kiesigen Erze auf Stein, röstete diesen sulfatisierend und zerlegte die Vitriollauge durch Eisen. Bei Ober-Rochlitz blühte ein jetzt verschwundener Bergbau im Mittelalter. Zu Kuttenberg begann der Bergbau 1295. Im Riesengebirge fand bis zum siebenjährigen Kriege Bergbau statt. Bei Bischofshofen in Salzburg ist der Betrieb, welcher schon in vorgeschichtlicher Zeit begonnen wurde, 1829 durch die Mitterberger Gewerkschaft wieder aufgenommen worden. Vom Mittelalter bis 1859 stand Kupferbergbau bei Kallwang,

bis 1868 bei Bärndorf in Betrieb, ebenso bei Schladming und Prevol. In Tirol wurde am Jochberge bei Kitzbühel das seiner Zeit so berühmte Jochberger Rosettenkupfer gewonnen, jetzt werden alle Erze auf der Hütte zu Brixlegg verschmolzen. Diese Bergbaue von Schwaz, Kitzbühel und Brixlegg kamen 1409 in Gang.

Schweden betreibt von alters her Kupfergewinnung. Von Bedeutung sind nur die Fahluner Gruben. Die ersten Nachrichten hierüber sind vom Jahre 1347, aber wahrscheinlich waren sie schon 150 Jahre früher in Betrieb. Sie erreichten die höchste Ausbeute 1650 mit 3455 t.[1]) Von der Grube Stora Kopparberget existiert eine Statistik seit 1633. In Norwegen ist der nördlichste Erzbergbau der von Kafjord und Raipas unter dem 70. Breitengrad. Die Kupferwerke von Quickne und Insett wurden schon 1629, die Gruben von Meldahl 1654 betrieben, gingen aber später ein. Die wichtigsten Gruben sind Röraas und Doore südöstlich von Trondhjem. Die Gruben von Röraas wurden 1644 eröffnet und haben seither bedeutende Mengen Kupfer (75 000 t) geliefert.

In Rußland haben Ural und Kaukasus die größte Produktion; sie liefern zusammen 90 % der ganzen Kupfergewinnung. Voriges Jahrhundert versah Rußland ganz Europa mit Kupfer, selbst in den vierziger Jahren wurde aus Rußland massenhaft noch Kupfer ausgeführt. Seit den sechziger Jahren aber haben sich die Verhältnisse durch Aufhebung der Leibeigenschaft und die Zollpolitik ganz geändert. Im Ural sind die größten Hütten die Wiyskscbe und die Bogoslowsche. Der Kaukasus war in ältesten Zeiten ein wichtiges Bergbaugebiet; die Länder Thubal und Meschesch erzeugten viel Kupfer. Xenophon war ganz erstaunt über die vielen hier vorhandenen Kupfergeräte. Der Bergbau ist erst unter russischer Herrschaft wieder in Blüte gekommen. Die älteste Hütte ist die Alewardski-Hütte, die Schamblugski-Hütte ist 1823, die Kedabekki-Hütte 1845 erbaut.

Weit wichtiger als Europa ist für die Kupfererzeugung der Welt Nordamerika. 1640 wurden die Kupferlager zwischen Danvers und Topsfield entdeckt, die Gewinnung der Erze war nicht rentabel. Von 1700 an wurden mehrere Verhüttungsversuche mit Erzen von Simsburg bei Cranby gemacht. Vor der Revolution errichteten deutsche Bergleute einen Schmelzofen zu Bound Brook, wozu die Bridywater Grube bei Sommerville das Erz lieferte; den einzigen

---

1) eine Menge, welche genügte, damals die ganze Welt zu versorgen.

anderen Schmelzofen baute ein Engländer in Maryland. 1815 waren drei Walzwerke im Lande vorhanden. Bedeutsam war das Jahr 1844, in welchem die Copper Cliff Mine am Lake superior eröffnet wurde. 1845 erschien zuerst Lake-Kupfer auf dem Markte. Der erste Kupferbergbau am Oberen See, namentlich auf der Halbinsel Keweenaw, reicht bis in die vorgeschichtliche Zeit. Die Funde bestehen aus kalt gehämmertem, nicht geschmolzenem Kupfer. 1634 kam Jean Nicollet als erster Weißer dahin. 1771 bildete sich eine Gesellschaft für Kupferbergbau am Ontonagon-Fluß, sie ging aber bald ein. 1834 untersuchte der Staatsgeologe Houghton die Gegend, dessen Bericht 1841 Aufsehen erregte. 1845 bildeten sich feste Ansiedelungen. 1846 folgte die Betriebseröffnung der Gruben bei Copper-Harbor. Die bedeutendste der vorhandenen 55 Gesellschaften ist die Calumet- und Hecla-Grube (Michigan), welche 1901 37 381 t Kupfer lieferte und nur von den Anaconda-Gruben in Montana übertroffen wird. Vor 30 Jahren war Montana noch ein unbekanntes Land, jetzt ist es in Bezug auf die Kupfergewinnung das wichtigste Land der Erde. 1883 wurde die Anaconda-Grube entdeckt, welche sich zur größten Grube der Welt entwickelt hat. Sie lieferte 1901 46 138 t. Dieselbe wurde 1895 für 120 Mill. Mark verkauft. Zur Verarbeitung von Kupfernickelstein aus Canada sind große Kupferwerke von der Orford Copper Co. zu Bergen Point 1881 errichtet worden. Andere hervorragende Kupferproduzenten sind die Butte u. Boston, Boston u. Montana Co., welche mit einer Erzeugung von 26 289 t (1901) die vierte Stelle unter den großen Kupferproduzenten einnehmen. Wichtig für die Kupfergewinnung sind noch Arizona und Colorado. In Canada liefern die nickel- und kupferhaltigen Magnetkieslagerstätten zu Sudbury, Ontario, seit 1886 große Mengen Kupfer (ca. 4000 t). Bedeutender als Canada ist Mexico, wo als bekanntere Gruben die von Ingurran und besonders die Boleo-Gruben in Unterkalifornien zu erwähnen sind.

In Südamerika ist Chile das bedeutendste Kupferland, welches schon seit langer Zeit Kupfererze exportiert, erst seit 1837 findet zu Cocimbo, später auch zu Lota und Guayacon Kupferverhüttung im Lande statt.

Im 17. Jahrhundert wurde auf Cuba bei Santiago ein Kupferkiesstock abgebaut; der Betrieb ging ein, wurde aber von 1833—68 wieder aufgenommen.

Die Kupferproduktion von Asien ist unbedeutend, ihre Höhe unbekannt, nur über Japan liegen zuverlässigere Angaben vor. In

Japan wurde Kupfer erst 698 in Inaba, Provinz Suwo, gefunden und 708 in der Provinz Musashi das erste japanische Kupfergeld Wado-kai-zeni geprägt. Die hauptsächlichsten Kupferwerke liegen im Norden der Insel Nippon. Die Japaner liefern schon seit mehreren Jahrhunderten Kupfer nach Europa. Die Hauptgrube Ashiwo, Provinz Tochighi, besteht seit 1610, die Inai-Grube seit ungefähr 1650. In China soll ein Bronzezeitalter unter der Dynastie Itcheu (1123—247 v. Chr.) bestanden haben. Jedenfalls war schon lange vorher Eisen bekannt (ca. 2000 v. Chr.). Die altchinesischen Bronzemischungen stimmen in ihrer Zusammensetzung mit den occidentalischen nicht überein.

Fast gleichzeitig wie Amerika ist Australien in den vierziger Jahren durch seinen Kupferreichtum bekannt geworden. In Südaustralien entdeckte 1841 Bagot und Francis Duffon die ersten Kupfererze. 1842 wurde die Kapunda-Grube (mit deutschen Bergleuten) eröffnet, 1846 die Burra-Burra-Grube und 1860 die Wallaroo-Grube bei Cooringa. 1861 begann der Betrieb in der Moonta-Grube, der reichsten von Australien. Die Burra-Burra-Grube liefert seit 1877 nur noch wenig. Bedeutende Gruben sind noch in Neu-Süd-Wales, so z. B. die 1876 eröffnete Great-Cobar-Grube.

In Afrika wurde seit uralter Zeit Kupfer gewonnen im Atlasgebirge, in Numidien, der erythräischen Wüste, auf der Nilinsel Meroe, bei Barram östlich von Elephantine und bei Karthago. Heute sind nur südafrikanische Gruben von Namaqua und Damaraland von Bedeutung. 1845 wurden die ersten Funde am Oranjefluß gemacht, später die Namaqua Copper Co. und Cap Copper Co. gegründet.

Kupfererze.

Kupfererze kommen in den älteren Gebirgsformationen von den kristallinischen Schiefern bis zum Buntsandstein, seltener in jüngeren vor und finden sich als Imprägnationen, auf Gängen, Lagern, Stöcken, meist mit anderen Erzen gemischt. Die geschwefelten Erze überwiegen. In den oberen Partien der Gänge und Stöcke treten fast stets oxydische Erze auf. Die Hauptfundstätten sind bereits angeführt. Für die hüttenmännische Kupfergewinnung kommen hauptsächlich in Betracht: Gediegenes Kupfer, in größten Massen am Oberen See in Nordamerika, wo zusammenhängende Massen bis zu 2000 t schwer gefunden werden. Dasselbe kommt in großen Mengen auch in Neu-Mexiko, Chile (als Sand) und Südaustralien (Burra-

Burra) vor. Dasjenige Mineral, aus welchem das meiste Kupfer gewonnen wird, ist der Kupferkies oder Chalkopyrit, $CuFeS_2$, mit 34,57% Kupfer, meist in Gesellschaft mit Eisenkies, Arsenkies etc. (Mansfeld, Harz, Erzgebirge, Norwegen, Schweden, Spanien, Ural, Nordamerika). Der Kupferglanz, Cu_2S, mit 79,85% Kupfer, findet sich in größeren Mengen in Nordamerika (Montana [Anaconda, Butte], Arizona, Neu-Mexiko), auch in Rußland, Chile, Südaustralien, Cornwallis. Buntkupfererz, $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$, hält durchschnittlich 42 bis 70% Kupfer; es kommt im Mansfelder Kupferschiefer vor, in Cornwallis, namentlich aber in den Kupfererzlagern von Butte (Montana). Fahlerze mit einem zwischen 15—48% schwankenden Kupfergehalte finden sich häufig auf Blei-, Silber- und Kupfererzlagerstätten in Deutschland, Ungarn, Tirol, Colorado. Von den oxydischen Erzen sind von größerer Bedeutung der Malachit, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, mit 71,95% Kupfer (in größter Menge im Ural, ferner in Chile und Südaustralien), Kupferlasur, $2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$, mit 69,21% Kupfer, (Pennsylvanien, Burra-Burra in Südaustralien) und das Rotkupfererz, Cu_2O, mit 88,8% Kupfer (Neu-Mexiko, Arizona, Südaustralien und Ural).

Material für die Verhüttung liefern noch kupferhaltige Hüttenerzeugnisse von der Gewinnung anderer Metalle, wie Steine, Speisen, Legierungen, Saigerdörner, Laugen etc.

Der Kupfergehalt der Erze ist meist gering, er beträgt im Durchschnitt in Mansfeld 0,5—0,6%, Norwegen 1,25%, Ani (Japan) 1,4—2,2%, Rio Tinto 2,15%, Tharsis 2%, Lake-Gruben: Tamarak 2,5%, Calumet u. Hecla 3%, Montana 3—3,5%.

Gewinnung des Kupfers.

Die Gewinnung des Kupfers beruht hauptsächlich auf der Verarbeitung geschwefelter Erze, in zweiter Linie kommen erst Oxyde, Karbonate und gediegenes Kupfer in Betracht. Die Verarbeitung geschah und geschieht zum größten Teile auf trockenem Wege; der nasse Weg wird nur bei der Zugutemachung armer Erze eingeschlagen, derselbe wurde von den Alten gar nicht benutzt und beschränkte sich im Mittelalter auf die Ausfällung des Kupfers aus Zementwässern. Die Benutzung der Elektrolyse zur Kupfergewinnung aus Erzen hat bis jetzt noch keine Bedeutung erlangt.

---

1) Vergl. auch Hering, Kupfererzlagerstätten der Erde. Z. f. B.-, H.- und Sal.-Wes. 1897.

Um sich ein Bild zu machen, in welcher Weise die Alten das Kupfer gewonnen haben, ist man genötigt, spärliche Nachrichten, meist von Nichtfachleuten gesammelt, mehr dem Sinne als dem Wortlaute nach auszulegen. Die Nachrichten reichen nicht viel weiter als bis zum Anfang unserer Zeitrechnung zurück, der Schmelzprozeß der Phönizier wird aber nicht wesentlich anders gewesen sein als der der Römer. Fast die einzige Quelle ist Plinius (34), jedoch auch bei Dioscorides (materia medica) und Galen (de simplicibus medicamentis. 9. B.) finden sich einige Stellen, die zur Erläuterung und Berichtigung dienen können. Woher Plinius geschöpft hat, ist nicht bekannt, jedenfalls hat er seine Quelle unvollständig oder unrichtig benutzt. Dioscorides und Galen sind keine Metallurgen. Die Hauptkupfererze der Alten waren wie heute die Schwefelverbindungen des Kupfers; Oxyde und Hydrate waren ihnen nicht unbekannt, aber die Schriftsteller sprechen nur von Schwefelerzen. Plinius führt zwei Kupfererze an: die Cadmia und Chalcitis. Ersteres (Galmei) ist kein Kupfererz. Der Irrtum ist offenbar dadurch entstanden, daß man gepulverte Cadmia verwendete, um Garkupfer zu verbessern, d. h. ihm die damals beliebte „Farbe" zu geben (also in Messing zu verwandeln), eine Gewohnheit, welche Dioscorides (V 43) bestätigt.[1])

Das eigentliche Kupfererz lapis aerosus, *χαλκίτης* oder auch *χαλκῖτις λίθος*, war das Schwefelerz. Außerdem erwähnt Plinius noch lapides pyrites; dieses Erz bezeichnet Dioscorides als *λίθος πυρίτης* und bemerkt ausdrücklich, daß hieraus Kupfer geschmolzen werde. Man unterschied also zwischen Chalcitis und Pyrites. Wahrscheinlich bezeichnet ersteres den reineren Kupferglanz und Buntkupfererz, Pyrites dagegen den mit Schwefelkies verunreinigten Kupferkies.

Alle Erze wurden vor dem Verschmelzen geröstet. Dioscorides sagt: „Die Kupferschmelzer behandeln den Pyrites als ob sie Kalk brennen wollten; sie bauen daraus Öfen auf, welche sie anzünden und viele Tage lang brennen lassen, bis er eine reine rote Farbe annimmt." Das sind unsere Rösthaufen oder Röststadeln, auf besonderen Röststätten aufgeführt. Die Haufen wurden nach dem Brennen auseinandergenommen. Zufällig ist uns auch die Beschaffenheit der Kupferschmelzöfen bekannt aus einer Beschreibung des Dioscorides über die Herstellung der Pompholyx (Zinkblumen), welche man ent-

1) Vergl. „Zink".

weder zugleich mit der künstlichen Cadmia (zinkischer Ofenbruch) im Kupferofen gewann oder in demselben Ofen allein für sich durch Brennen von natürlichem Galmei. Galen hat sich auf Cypern solche Öfen zeigen lassen. Die Öfen gingen durch zwei Stockwerke, hatten oben eine enge Gicht, durch welche die Beschickung schichtenweise mit Holzkohle eingetragen wurde. Um die Beschickung niederzuschmelzen, wendete man Blasebälge an, von Menschenhänden betrieben. Auch Hesiod (Deor. gen. 860) sagt, daß Eisen in Erdgruben ohne Schmelzöfen geschmolzen werde, Kupfer aber in Tiegeln, welche seitlich, am Boden fast, durchbohrt sind, um das Gebläse aufzunehmen. Das Resultat der Schmelzung (nach Plinius und Galen) war: Kupfer, Schlacke, Ofenbrüche und Diphryges. Unter Diphryges hat man jedenfalls „Kupferstein“[1]) zu verstehen, obwohl der Name auch für das geröstete Erz benutzt wird. Nimmt man an, daß der Diphryges wirklich Kupferstein gewesen sei, dann erklären sich die meisten Stellen der alten Schriftsteller zufriedenstellend. Das erhaltene Kupfer war ein unreines (aes nigrum, *χαλκός μέλας*) Schwarzkupfer. Plinius wußte schon, daß solches Kupfer um so reiner werde, je öfter man es umschmelze; er sagt, gallisches Kupfer sei deshalb so schlecht und brüchig, weil man es nur einmal durchschmelze. Jedenfalls war auch das indische Kupfer eine solche Art Schwarzkupfer, denn Strabo (15, 1) sagt, die Inder hätten nur gegossene, nicht geschmiedete Gefäße aus Kupfer, die, wenn sie fallen, wie irdene zerbrechen. Man trennte schon damals die eigentliche Schwarzkupferarbeit vom Garmachen, was in besonderen Öfen vorgenommen wurde. Auf einigen Hüttenwerken setzte man zur Beförderung des Garmachens 8% Blei zu. Die Schmelzöfen waren unten ganz geschlossen, nur mit einem Loch zum Abfluß der Schlacke versehen. Man stach das Schwarzkupfer unten ab, verstopfte dann die Öffnung, so daß Kupferstein im Ofen blieb. Das Schwarzmachen des Schwarzkupfers geschah auf kleinen Herden, indem man einen Luftstrom durch das Gebläse auf die Oberfläche des Garkupfers leitete, wodurch das Bad in wallende Bewegung kam. Man unterschied je nach der Reinheit des Kupfers dieses als Stangenkupfer: aes regulare, *ἐλατόν*, was jedenfalls die beste Sorte war, vielleicht aus oxydischen Erzen gewonnen. Durch öfteres Umschmelzen von Schwarzkupfer erhielt man: aes caldarium, *χυτόν* oder *τροχεῖον*, Scheibenkupfer, welches man durch Aufgießen von Wasser auf

---

1) Karsten, System der Metallurgie. 1830.

das Kupfer im Vorherd als Scheiben abhob (Dioscorides V 88). Bleizusätze wurden namentlich bei dem Garmachen des campanischen und später englischen Kupfers gemacht.[1]) Als Brennmaterial diente Holzkohle (Plin. 33, 3. 19), als bestes Schmelzmaterial für Kupfer und Eisen bezeichnet Plinius aber Fichtenholz und ägyptischen Papyrus. Die von den Alten mit ihren Hilfsmitteln erreichbare Hitze reichte jedenfalls nicht aus, um die Schlacke ordentlich flüssig zu bekommen, deshalb sind die Schlacken der Alten sehr reich an Kupfer. Es enthielten z. B. alte Schlacken in Dacien (Temesvarer Banat) noch 50 % Kupfer. Diodor (V. B.) gibt an, daß in Spanien aus dem Erze 25 % Kupfer gewonnen worden seien.

Um Kupfer von besseren Eigenschaften für besondere Zwecke zu erzielen, setzte man demselben Zinn zu, oder um es geschmeidig zu machen Zink. Letztere Legierung, das Aurichalcum (Messing), wurde als besondere Kupferart angesehen (vergl. Zink) und wurde auf den Hütten gewonnen durch Verschmelzen von Kupfer mit pulverförmigem Galmei oder Ofenbruch. Deshalb sagt auch Aristoteles, in Indien werde Kupfer gefunden, welches sich vom Golde an Farbe nicht unterscheide. Die Münzlegierungen bestanden aus Kupfer, Zinn und Blei, später auch aus zinkhaltiger Bronze. Da Bronze leicht aussaigert und fleckig wird, so setzte man Bruchbronze (oxydhaltig) zu. Der Bleizusatz betrug $^1/_8$ „Silberblei" (Werkblei). Die messingartigen Legierungen sind jedenfalls weit jünger wie die eigentlichen Bronzen. Spiegel wurden aus Bronze hergestellt (man nimmt häufig an, daß zu Brundusium Spiegel aus besonderer Bronzemischung hergestellt worden seien; aus dem Worte aes Brundusinum leitet dann Berthelot das Wort „Bronze" ab).[2]) Die sehr zinnreichen Spiegel färbte man durch Arsen, meist nur an der äußeren Fläche weiß; auch packte man Bronzegegenstände in Galmei ein und zementierte sie äußerlich.

Altrömische Schmelzöfen sind einige wieder aufgefunden worden. Bei Wandsford in Nordhamptonshire wurde ein kleiner Schmelzofen ausgegraben. Dieses fornaculum war eine Art Tiegelofen mit eingemauertem Tiegel aus feuerfestem Material, welcher mittels Rostfeuerung erhitzt wurde. Auch ein größerer Schmelzofen, camina, wurde aufgedeckt, er hat einen trichterförmigen Schacht, einen

1) C. Bischoff, Kupfer und seine Legierungen. 1865.

2) Vergl. K. B. Hofmann, Entstehung des Wortes Bronze, Berg- u. H.-Ztg. 1890. 261.

Kanal für den Abfluß der Schlacke und einen zum Abstich des Metalles in die Formen (Anthony Rich). Ein anderer zu Arles gefundener römischer Schmelzofen hatte die Form einer umgekehrten Glocke und war ganz mit Erde überdeckt (Genssane), er hatte oben einen Durchmesser von 2,2 m, unten 1 m, eine Höhe von 3 m. Letzterer Ofen war höchstwahrscheinlich ein Bleischmelzofen. Es ist aber wohl anzunehmen, daß die Kupferschmelzöfen in ihrer einfachsten Form ganz ebenso ausgesehen haben.

Der Kupferhüttenprozeß zu Zeiten des Plinius ähnelte in der Hauptsache schon dem heute noch üblichen. In England sind an mehreren Stellen Kupferreguli mit römischen Stempeln gefunden worden. Mit dem 3. Jahrhundert tritt der Verfall der Kupfergewinnung ein, mit der Völkerwanderung hört der Bergbau ganz auf.

In den österreichischen Alpen fand in prähistorischer Zeit bereits Kupferbergbau statt und zwar fertigten, wie M. Much[1]) ausführt, die Pfahlbauleute des Hallstätter Sees sich Gegenstände aus Kupfer. Gefunden wurden Beile, die noch ganz der Form der Steinbeile nachgeahmt waren, Dolche, Nadeln, Pfriemen, Fischhaken, auch Schmelztiegel und Gußlöffel. Vom Mitterberge (zwischen Hochkönig und Keilberg) kommen zwei Flüßchen, welche ein Kupfererzvorkommen bloßlegten. Noch zeigen lange Pingenzüge die Ausdehnung des Bergbaus. Das Erz wurde durch Feuersetzen gewonnen, mit Schlägeln zerkleinert, zwischen Mühlsteinen zermahlen und in Holztrögen durch einen Wasserstrom aufbereitet (angereichert). Auf der Mitterbergalpe hat man nun mehr wie 20 Röst- und Schmelzplätze gefunden, auch einen Schmelzofen freigelegt. Der Ofen besteht aus Bruchsteinen, die mit Lehm verschmiert sind, der Innenraum mißt nur 0,5 m im Geviert. Die Ofenbeschickung läßt sich aus den gefundenen Schlackenklößen erkennen. Letztere wogen 13,4—15,9 kg, sie sind mit einer Stange in halbfestem Zustande aus dem Ofen gezogen worden. Das erste Schmelzverfahren lieferte offenbar noch kein reines Kupferprodukt, sondern das unreine Schwarzkupfer wurde auch hier nochmals raffiniert. Es sind auch Plätze gefunden worden, wo die Raffinierarbeit stattfand, denn die Art der Schlacke erweist sich hier als Raffinierschlacke, die häufig noch rote Kupferstücke einschließt, welche zeigen, daß schließlich ein sehr reines Metall gewonnen wurde. Die Öfen waren Tiegelöfen, die Schlacke sehr kupferarm. Das verarbeitete Kupfer ist frei von absichtlichen Beimischungen und enthält nur sehr geringe Mengen Schwefel. Der

1) „Kupferzeit in Europa“ 1893; Prähist. Bergbau in den Alpen.

Betrieb muß äußerst einfach gewesen sein. Ähnliche Betriebe fanden sich in der Nähe in der Gemeinde Urreiting und auf der Kelchalpe südlich von Kitzbühel in Tirol. Ebenso sind in der Tauernkette in der Umgebung von Schladming und Tweng Reste eines vorgeschichtlichen Kupferbergbaus aufgefunden worden. Die Kupfergewinnung in jenen Gegenden reicht ungefähr 3000 Jahre zurück.

Über die Kupfergewinnung in der Periode vom Untergang des Römischen Reiches bis zu Beginn des 16. Jahrhunderts erfahren wir so gut wie nichts. Die Bergbaue, welche in dieser Zeit in Deutschland eröffnet wurden, sind, wenn sie auch zum Teil auf Kupfererze gingen, mehr zur Gewinnung des Silbers als des Kupfers betrieben worden. Erst im 14. und 15. Jahrhundert entstand eine große Anzahl Grubenbetriebe und Hüttenwerke speziell zur Kupfergewinnung.

Als neu tritt in dieser Periode nur die Gewinnung des Kupfers aus wässrigen Lösungen auf. Plinius soll allerdings gewußt haben, daß Kupfer durch Eisen aus Lösungen gefällt werde, praktisch benutzt wurde aber diese Reaktion erst wahrscheinlich im 13. Jahrhundert in Österreich-Ungarn. Die Kupfersulfat haltenden Grubenwässer von Herrengrund in Ungarn wurden schon vor dem 14. Jahrhundert mit Eisen zerlegt. 1497 wurde die Zementation des Kupfers durch Eisen in Schmöllnitz eingeführt. Bei dem 1272 bei Graßlitz in Böhmen eröffneten Bergbau verschmolz man die kiesigen Erze auf Stein, röstete den Stein langsam in Haufen auf Vitriol, den man auslaugte. Die Lauge wurde durch Eisen zersetzt. Auch in Herrengrund erzeugte man bald die Lauge des Kupfersulfats künstlich und absichtlich durch Einpumpen von Wasser in die Gruben. Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrhunderts) erwähnt zuerst das Zementkupfer im „Letzten Testament“ 1. Buch: „das Zement oder Laugen zu Schmöllnitz in Ungarn, das zerfrißt das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ♀“ (Kupfer). An einigen Stellen sagt er einfach, Eisen fälle das Kupfer, dann hält er den Vorgang für eine Metallverwandlung, so z. B. im „Curr. triumph. Antimonii“: „diese Solutio (Kupfervitriollösung), dünn Eisenlamellen darinnen gesotten, transmutirt Martem wahrhaftig in Venerem“. Auch Paracelsus erwähnt im „Tractat de tinctura physicorum“, daß bei Zips in Ungarn Brunnenwasser Eisen in Kupfer verwandle. Basilius Valentinus sagt noch vom Zementkupfer: „doch behält es die Gläsigkeit noch“, d. h. die Härte und Sprödigkeit.

Über den Stand der Kupfergewinnung um das Jahr 1500 sind wir durch das klassische Werk des Georg Agricola („Vom Bergkwerck“ 1556), durch Matthesius („Sarepta“) und einige andere Autoren jener Zeit trefflich unterrichtet. Die älteste Angabe über den Kupferschmelzprozeß in Deutschland findet sich in einem „Bergwerksbüchlein“ von 1505 (von einem unbekannten Verfasser), in welchem über die Kupfergewinnung bemerkt wird: „Zum kupfferertz bedarff man keinenn zusatz dañ floss / zu etlichenn bedarff man auch kain floss / man muss aber eins mer dann das ander röstenn / darnach es wild oder geschmeydig ist / darnach machet man stein darauss / darnach schwartzkupffer / darnach garkupffer / wenn das kupffer vber VI lot silber helt / bedarff mãs nit gar machẽ / sonder schwartzkupfer“ (um es nämlich zu saigern). Aus dieser Angabe erkennen wir schon deutlich die Grundzüge des sogenannten Deutschen Kupferhüttenprozesses; dieser zerfiel im allgemeinen in folgende sieben Hauptoperationen: Röstung der Erze, Rohschmelzen, Rösten des Rohsteins, Konzentrationsschmelzen, Totrösten des Konzentrationssteins, Schwarzkupferschmelzen, Raffinieren. Die Verhüttung der Erze geschah im Schachtofen. „Diese Öfen“, sagt Agricola (Vom Bergkwerck 1556) von den Mansfelder Öfen, „habendt nach dem gebeu eine gestalt / gleich den schmeltzöfen darein ärtz gschmeltzt wirt / allein dass sie davorne offen seindt / sie seindt aber hoch sechs werckschuh / breitt vier werckschuh /“. Drei waren aneinander gebaut. Die Kupferöfen waren also höher und breiter als die Bleischmelzöfen und hatten stärkere Gebläse (9. Buch). Das Auge blieb immer offen; die geschmolzenen Massen flossen in einen vor der Vorwand des Ofens befindlichen Vorherd, von welchem die Schlacken abgezogen wurden. Unter dem Vorherd war ein zweiter Tiegel (Stichherd) angebracht, weil das Schmelzen sehr flott von statten ging. Nach Agricola war diese Methode die älteste Art des Schachtofenschmelzens. Brillenöfen (Öfen mit Vorherden) waren ihm noch nicht bekannt.

Ein wesentlicher Unterschied beim Kupferschmelzen am Anfang des 16. Jahrhunderts gegenüber dem Verfahren der Alten bestand darin, daß man in dieser Zeit schon fast alles Kupfer entsilberte. Dies geschah entweder durch Saigerung (Zusammenschmelzen mit Blei und Absaigern des silberhaltigen Bleis von den kupferhaltigen Rückständen), oder bei geringem Silbergehalt durch eine (sehr mangelhafte) Extraktion des Silbers aus dem Stein durch Blei, welches im Tiegel vorgeschlagen wurde. Hierauf war der ganze Schmelzprozeß

zugeschnitten. Die Saigerung, die Art der Ausführung und deren Mängel sind bei „Silber" ausführlich beschrieben. Man röstete die Erze in Haufen (zu Goslar dreimal) und in Stadeln; im Mansfelder Bezirk röstete man den Kupferschiefer auf Reisigbetten in großen Haufen, wie heute noch. Der gebrannte Schiefer wurde siebenmal oder mehrmals im Schachtofen geschmolzen und der erhaltene Stein immer wieder geröstet; nur armer Schiefer wurde direkt auf Handelskupfer verarbeitet, im anderen Falle ging das Schwarzkupfer auf die Saigerhütten. In Tirol wandte man bei der Verhüttung von „Kupfferglasärtz" einen besonderen Prozeß an, um das Silber in einem Teile des Kupfers zu konzentrieren, man verschmolz den „siebenmal gebrändten" Stein auf Kupfer, dieser kam in einen dem Treibofen ähnlichen Spleißofen, „in welchen sie zum dritten mal also gschmeltzt sollen werden / dass in den vnderen teil des kupffers mehr sylbers / in dem oberen teil weniger bleibe" (11. Buch). Dieser kostspielige Prozeß der Silberanreicherung war auch in Ungarn üblich. Diese Spleißöfen, welche sich ihrer Form nach an die bekannten Treiböfen anlehnten, sind die ersten für die Reinigung des Kupfers benutzten Flammöfen. Sie stammen jedenfalls aus Ungarn; wann sie dort zuerst angewandt sind, ist unbekannt, so viel ist jedoch sicher, daß sie 1493 von den Gebrüdern Allenpeck aus Ungarn auf der Saigerhütte Grünthal im sächsischen Erzgebirge eingeführt wurden. Vom Kiesschmelzen sagt Agricola, daß man drei Teile gerösteten Kies und einen Teil rohen Kies, Gekrätze und Schlacke im Ofen mit offenem Auge verschmelze. Der entstehende Stein wurde mit Wasser gelöscht und gebrannt; zu sieben Teilen dieses Steines setzte man wieder einen Teil rohes Erz und gewann wieder Stein; war dieser reich, so wurde er auf Kupfer verschmolzen; war er arm an Silber, so schmolz man ihn mit Schlacken ein und schlug in dem Tiegel Blei vor, um das Silber herauszubekommen.

Noch im 16. Jahrhundert wurden einige Neuerungen eingeführt. 1555 erfand Barthel Köhler in Freiberg das Rohschmelzen, 1585 führte derselbe Hochöfen zum Erzschmelzen ein, was in verschiedener Weise Vorteile mit sich brachte (s. Blei). Vom Rammelsberge wird erwähnt, daß 1577 erst durch Einführung der Erzschmelzung durch Georg Neßler aus Joachimsthal es gelungen sei, Kupfer aus den Erzen glatt auszuschmelzen, auch soll die erste Zementation des Kupfers 1577 hier stattgefunden haben.

Für die Zugutemachung armer Erze war die Erfindung der Kernröstung ein großer Fortschritt. Durch die sog. Kernröstung

reichert sich der Kern der Erze bis auf den zehnfachen Gehalt an, während die Rinde aus porösem Eisenoxyd besteht. Durch Zerschlagen trennt man Kern und Rinde. 1692 schon führte ein Deutscher, Weyberg, dieses Röstverfahren in Agordo im Venetianischen ein. Dieses Verfahren hat später große Bedeutung gewonnen in der Provinz Huelva in Spanien, wo jährlich hunderttausende von Tonnen kupferarmer Erze durch Kernröstung verarbeitet werden.

Um die Mitte der dritten Periode, also um das Jahr 1650, beschreibt Balthasar Rößler (Bergbauspiegel) das Kupferschmelzen wie folgt: Die besten Erze werden ungeröstet aufgegeben, geringhaltige Erze und gute Stückerze werden zu 10 t auf einem Roste mit Holz und Kohlen 48 Stunden gebrannt, wobei die Masse in der Mitte zusammensintert. Man verarbeitet dann das Röstgut auf Rohstein von 22—24% Kupfer und setzt zu 10 t gebranntem Erz 2 t rohes Erz, Schlacken und Ofenbruch. Der Krummofen wird „wie gebräuchlich vernaset“, das Erz mit Kohlen gegichtet; der Stein wird abgestochen, scheibenweise abgehoben, in 6—8 Feuern geröstet und schließlich „übern Hölzelofen“ auf 40% Kupferstein verschmolzen. Dieser Durchstechstein wird siebenmal gebrannt und zwar mit zugeschlagenem Spurstein, dann im Hölzelofen durchgesetzt, der dabei erhaltene Spurstein wird mit 60% Kupfer abgestochen und abgehoben, bis Kupfer zurückbleibt. Das erhaltene Schwarzkupfer wird scheibenweise abgehoben und hält 94—96% Kupfer.[1] Um das Kupfer in Scheiben abheben zu können, ließ man es erkalten, bis sich eine Haut bildete, goß Wasser auf und hob die Scheiben ab. Dieses Scheibenkupfer wird in drei Stunden mit einem Verlust von 5% gar gemacht. Schwarzkupfer wird gesaigert und dann 2000 kg hiervon auf den Garherd gebracht; von unsaigerwürdigem Kupfer (mit 30 g Silber in 100 kg) wurde bedeutend weniger, häufig nur 150 kg auf den Herd gesetzt. Rößler behandelt weiter noch die Roharbeit im Hochofen, dann die „Bleyarbeiten uff vorhergehende rohe Steine mit Erz“ im Hochofen; das Schmelzen von Erz und Rohstein im Krummofen und Stichofen, um das Silber ins Blei zu bringen.

In Ungarn, wo man arme Schwarzkupfer (mit 150—240 g Silber in 100 kg) zu verarbeiten hatte, spleißte man erst das Kupfer in einem treibofenartigen Ofen mit Vorherd (Lazarus Ercker, Aula subterranea). Das Schmelzverfahren hat sich in dieser Weise

1) manchmal jedoch nur 70—80%.

bis in unser Jahrhundert erhalten. Die Schachtöfen auf den Stich (von Agricola Schachtöfen „auf die rohe Schicht oder auf den Lech“ genannt) hatten 1738 (Schlüter, Unterricht vom Hüttenwerk) schon zwei Vorherde (Brillenöfen); sie standen in Anwendung in Sachsen, in Mansfeld (hier noch 1830), aber nicht am Harz, und sollen 1698 aus Ungarn gekommen sein. Daneben benutzte man Krummöfen. 1717 erbaute Koch zu Straßberg Hochöfen von 6 m Höhe, welche auch seit 1722 in Mansfeld angewandt wurden; die Freiberger Hochöfen hatten nur 4 m Höhe. 1734 hatte Schlüter einen Saigerofen mit getrenntem Feuerraum errichtet; auch am Harz geschah das Garmachen in Spleißöfen. Wichtig war für die Kupferschmelzerei die Verwendung besserer Gebläse, indem 1620 am Harz die Lederbälge durch hölzerne Kastengebläse ersetzt wurden. Ende des 18. Jahrhunderts erfuhr die Entsilberung des Schwarzkupfers eine Änderung, indem die von C. v. Born 1780—1784 erprobte Amalgamation anstatt der Saigerung eingeführt wurde; das Verfahren ist bei der Silbergewinnung ausführlich besprochen.

Eine ganz neue Art der Kupfergewinnung entwickelte sich, als man 1698 in England dazu überging, die Verhüttung der Kupfererze im Flammofen und mit Steinkohlenfeuerung vorzunehmen. Schon 1640 hatte der Spanier Alonso Barba in seinem Buche „El arte de los metallos“ Flammöfen zum Rösten und Schmelzen von Erzen empfohlen, vielleicht standen dieselben auch schon in Südamerika in Anwendung, ein Flammofen war auch 1696 schon in Schneeberg angelegt worden, die Erfindung der Kupfergewinnung im Flammofen wurde aber in England erst 1698 durch Wright gemacht (vergl. Entwickelung der Flammöfen bei Blei); sie beruhte jedenfalls auf den von deutschen Schmelzern mit dem Spleißofen gemachten Erfahrungen. Steinkohle als Brennmaterial zu verwenden war schon 1635 in Freiberg versucht worden. Der im Flammofen ausgeführte englische Kupferschmelzprozeß hat sich trotz seiner Umständlichkeit und des teuren Betriebes als Musterprozeß bis in unser Jahrhundert erhalten. Trotzdem Flammöfen zum Verschmelzen von Blei- und Zinnerzen gleich Anfang des 18. Jahrhunderts benutzt wurden, blieb man in Deutschland bei der alten Methode des Kupferschmelzens. Wie G. v. Justi[1]) 1776 nachweist, hatte damals der englische Prozeß viele Vorteile über das deutsche Schacht-

---

1) J. H. G. v. Justi, Gekrönte Abhandlung: Wie die Kupfererze ... besser verarbeitet werden können. Leipzig 1776.

ofenverfahren. Man röstete in den „Coupoloofen der Engelländer" (unsere Flammöfen) das Erz in 18—24 Stunden, brachte die Masse zum Schmelzen; dabei erhielt man sofort einen Stein, welcher besser war als 6—9 mal gerösteter Kupferstein der deutschen Hütten. Der Kupferstein wurde dann im Flammofen 8—12 Stunden geröstet, geschmolzen, abgestochen, nochmals 3—4 Stunden geröstet und das Schwarzkupfer abgestochen, welches von besserer Qualität war als deutsches nach 12—18 maligem Rösten. Das englische Kupfer wurde wegen zu geringem Silbergehalte nicht gesaigert. Zwei englische Flammöfen lieferten monatlich mehr Kupfer als vier Schmelzöfen und 30 Röstherde, wobei noch die Benutzung des teuren Holzes wegfiel. Den Vorwurf, daß der Flammofen die Erze weniger rein ausschmelze, wiederlegt v. Justi; englische Schlacken enthielten durchschnittlich $1^1/_2$—$1^3/_4$ % Kupfer, deutsche fast nie unter 1 %.

Schließlich ist aber der Flammofenprozeß doch nicht zur allgemeinen Einführung gelangt, zum Teil sogar wieder verschwunden. Häufiger wird ein kombinierter Prozeß angewandt.

Im Laufe des 19. Jahrhunderts sind im Kupferhüttenwesen ganz außerordentliche Neuerungen und Verbesserungen aufgekommen. Die Periode dieses Aufschwungs setzt aber eigentlich erst gegen Mitte des Jahrhunderts ein.

Über den Stand der Metallurgie des Kupfers um 1830 sind wir durch Karsten (System der Metallurgie 1830) genau unterrichtet.

Die im Schachtofen zu verschmelzenden Erze wurden in Haufen oder Stadeln geröstet, fast nie in Öfen. Man suchte beim Rösten einen Teil des Schwefels zu gewinnen durch einfache Gruben in dem Rösthaufen (geschieht auch heute noch am Harz) oder in besonderen Verdichtungsvorrichtungen. Bituminöse Kupferschiefer wurden in Haufen geröstet, um das Bitumen zu verbrennen. Zum Verschmelzen des gerösteten Erzes dienen Schachtöfen und Flammöfen, im ersteren dient zur Reduktion des Oxydes die Kohle und man erhält ein kohlehaltiges Kupfer, im anderen Falle reduziert der Schwefel und man erhält ein oxydulhaltiges übergares Kupfer, in keinem Falle also ein hammergares Kupfer. Der Schwefel im Kupferstein schützt das Kupfer vor Verschlackung, arme oxydische Erze allein tragen deshalb kaum die Schmelzkosten. Das Rösten des Kupfersteins darf nur so weit geschehen, daß beim Schmelzen ein Konzentrationsstein (Doppellech, Spurstein) entsteht, andernfalls fällt unreines Schwarzkupfer aus. Das Schmelzen geschah in Krummöfen, d. h. 1,2—1,8 m hohen Schachtöfen, die meist als Sumpföfen zugestellt waren, offene

Brust hatten und bei denen der Vorherd mit dem Stichherd in Verbindung stand; die Schlacke floß kontinuierlich ab. Auch Spuröfen mit zwei Spurtiegeln (Brillenöfen) wurden benutzt. Die Öfen hatten meist senkrechte Wände. 1830 begann man den Schmelzraum wie beim Eisenhochofen zusammenzuziehen, man erhielt so Öfen mit Kohlensack und 2—3 Formen, die außerdem wesentlich höher gebaut wurden. Diese Änderung der Ofenkonstruktion war eine wesentliche Verbesserung. Erze mit weniger als 10 % Kupfer gaben früher $^1/_5$—$^1/_6$ Kupferverlust durch Verschlackung. Durch leichtflüssigere Beschickung beim Rohschmelzen in den höheren Öfen ging der Verlust wesentlich herunter. In Lauterberg am Harz wurden um 1830 die Erze ungeröstet oder nach einmaliger Röstung im Krummofen mit Holzkohle oder Koks verschmolzen, der Kupferstein erhielt 7—9 Röstfeuer, beim Konzentrationsschmelzen erhielt man Schwarzkupfer mit 91—93 % Kupfer und Spurstein. Letzterer wurde geröstet und auf Schwarzkupfer verschmolzen. Die Schlacke vom Rohschmelzen enthielt 6 % Kupfer und wurde wieder aufgegeben. 25 % des Kupfers aus dem Erze gingen verloren. In Mansfeld benutzte man 1830 Hochöfen mit hohen Schächten, die von den Formen bis zur Gicht 3,6 m maßen, als Spuröfen mit zwei Spurtiegeln (Brillenherde) zugestellt waren und eine Sohle aus Sandstein hatten. Als Brennstoff wurde Holzkohle und Koks verwandt. Die Hochöfen dienten zum Erzschmelzen, Konzentrieren und Rohkupferschmelzen. Der gebrannte Schiefer wurde mit 11—12 % Schlacke verschmolzen, der Kupferstein in Stadeln in 6 Feuern geröstet, der Rohstein auf Spurstein (Konzentrationsstein) verschmolzen, letzterer wieder wie der Rohstein behandelt. Das Rohkupfer enthielt 90 % Kupfer. Die Schlacke vom Erzschmelzen wurde weggestürzt. In Fahlun wurden die Erze in Haufen oder Gruben geröstet und in Sumpföfen von 1,8—3,3 m Höhe und 2—3 Formen mit offener Brust und Stichtiegel mit 10—30 % Schlacken verschmolzen.

Der englische Prozeß, das Flammofenschmelzen, welches ursprünglich in 10 Operationen ausgeführt wurde, stand um 1830 z. B. in Swansea in Ausübung und beschränkte sich hier bereits auf acht Operationen. Der alte englische Prozeß zerfiel in folgende Operationen: 1. Rösten der Erze, 2. Schmelzen des Rohsteins (coarse metal), 3. Rösten desselben, 4. Schmelzen des weißen Steins (white metal), 5. Schmelzen des blauen Steins (blue metal), 6. Schmelzen der reichen Schlacken, 7. Röstschmelzen des Extrasteins, 8. Röstschmelzen des Metallsteins (fine metal), 9. Kupfermachen, 10. Raffi-

nieren. Die Anreicherung der Produkte war folgende: Geröstetes Erz 22—25 % Kupfer, Rohstein 33 %, Geröstet 34 %, Weißer Stein 47 %, Blauer Stein 56 %, Schlackenstein 62—74 %, Extrastein 77,5 %, Metallstein 81,5 %, Schwarzkupfer 92 %, Raffiniertes Kupfer 97—99,5 %. Man erreichte dasselbe durch folgende Arbeiten: 1. Rösten, 2. Schmelzen auf Rohstein, 3. Rösten des Steins, 4. Schmelzen auf Konzentrationsstein, 5. Rösten, 6. Schmelzen auf stark schwefelhaltiges Rohkupfer, 7. Rösten desselben auf Schwarzkupfer, 8. Garmachen des Schwarzkupfers. Auf andern Hütten wurde der Rohstein 3—6 mal konzentriert. Beim Flammofenschmelzen sind das Rohkupferschmelzen, Garkupferschmelzen nicht getrennt, sondern folgen sich. Das Rösten des Rohsteins und Konzentrationssteins geschieht in andern Flammöfen, wie das Kupferschmelzen und Garmachen. Die Röstherde waren elliptisch, mit 5,4×4,5 m Durchmesser und 3—4 Türen; die Schmelzherde waren kleiner und hatten nur 3,3×2,2 m Herd, etwas höheres Gewölbe und weniger Türen.

Das Garmachen des Kupfers, d. h. die Entfernung der fremden Metalle durch einen Oxydationsprozeß, geschah um 1830 in Herden oder Flammöfen. Die Garherde bestanden aus einfachen Gruben, in denen Rohkupfer über Holzkohle durch den Wind niedergeschmolzen wurde. Die Abmessungen des Herdes waren in Schweden 1,00×0,88 m bei 0,60 m Tiefe, in Deutschland 0,55×0,60 m bei 0,20 m Tiefe. Erstere faßten 900—1500 kg, letztere nur 100—120 kg Kupfer. Der Prozeß war höchst unvollkommen, da Zinn, Arsen, Antimon gar nicht und Blei nur unvollkommen entfernt wurde, die Verschlackung war allerdings auch geringer wie im Flammofen. Im Flammofen kommt die Kohle nicht mit dem Metall in Berührung, das Metall wird durch die Flamme und die strahlende Hitze flüssig gehalten, man setzt Kupferoxyde zu. Durch das Herausnehmen aus dem Herde[1]) entstand das sog. Scheiben- oder Rosettenkupfer, welches so in den Handel ging. Herde eigneten sich am besten für reines Kupfer, der Flammofen für unreines. In Deutschland nannte man die Flammöfen zum Garmachen Spleißöfen, sie hatten fast dieselben Einrichtungen wie die Treiböfen und nur eine Gebläseform. In England waren sie ohne Gebläse. Die Spleißöfen hatten am tiefsten Punkte eine Stichöffnung, sie wurden z. B. in Grünthal in Sachsen mit Holz geheizt, in Schmöllnitz (Ungarn) und in Chessy mit Steinkohlen. Die sächsischen und russischen Öfen hatten zwei Formen.

1) „Spleißen" genannt.

Der Verlust beim Garmachen betrug 7—8%, auch 20—30%. Das Hammergarmachen war im Flammofen derselbe Prozeß wie vorher, im Herde ein einfaches Umschmelzen bei schwachem Winde.

Die nassen Kupfergewinnungsmethoden beschränkten sich auf die Ausfällung des Kupfers durch Eisen aus Kupfervitriol haltende Grubenwässer alter Baue, so zu Anglesea, Herrengrund und Schmöllnitz. Kurz vor 1830 wurde statt Schmiedeeisen Roheisen und Abfälle zum Ausfällen benutzt. Das dabei erhaltene Cementkupfer enthielt nur ca. 15% Kupfer, es wurde beim Verschmelzen des gerösteten Rohsteins zugesetzt. Die Produktion des auf nassem Wege erhaltenen Garkupfers war aber unbedeutend, Herrengrund lieferte jährlich 1,5 t, Schmöllnitz, wo absichtlich alte unzugängliche Baue ausgelaugt wurden, 125 t.

Für die Entsilberung des Kupfers standen um 1830 nur zwei Wege offen: die Amalgamation des Kupfersteins oder des Schwarzkupfers und die Saigerung. Früher hatte man silberhaltiges Kupfer einfach mit Blei auf den Treibherd gesetzt, das Kupfer ging in die Glätte, aber auch viel Silber. Beim Saigerprozeß schmolz man bei der Verarbeitung silberarmer Kupfersorten letztere mit bestimmten Bleimengen zusammen und saigerte das silberhaltige Blei aus, bei silberreichen Sorten brachte man das Kupfer auf den Treibherd und saigerte dann das oxydierte Metallgemisch. Trotzdem die Saigerung ca. 500 Jahre lang betrieben wurde, war sie in ihrem letzten Stadium noch höchst unvollkommen, sie verschwand 1829 in Ungarn, 1830 in Rußland am Altai, 1832 in Mansfeld. Sie arbeitete mit großen Verlusten an Blei, Silber und Kupfer und war teuer. Kupfer mit Silbergehalten unter 240—270 g in 100 kg war (trotz der damals verhältnismäßig hohen Silberpreise) nicht mehr saigerwürdig; das Handelskupfer war stets silberhaltig. Bei Silbergehalten über 600 g war eine einmalige Saigerung ungenügend, wodurch die Silberverluste weiter stiegen. Karsten nannte deshalb die Saigerung ein notwendiges Übel. Man durfte auf 3 Teile Kupfer höchstens 11 Teile Blei nehmen, weil sonst zuviel Kupfer ins Blei ging. Trotz des Saigerprozesses hielt das Kupfer viel weniger wie 45 g, aber auch bis 90 g Silber in 100 kg zurück. Das Frischen, d. h. das Zusammenschmelzen von Kupfer und Blei, geschah in niedrigen Krummöfen mit Holzkohle, das Saigern der „Stücke" auf der Saigerscharte, einer Rinne aus zwei gegeneinander geneigten Eisenplatten. Dabei erhielt man „Werke" (Werkblei), die im Treibofen vertrieben wurden und als Rückstand „Kiehnstöcke", welche unter Luftzutritt anhaltend

geglüht („gedarrt") und auf Garkupfer verarbeitet wurden. Auf 100 kg Kupfer kamen 820—840 kg Blei, wovon bei einmaligem Frischen 12 % als Abbrand verloren gingen, der Kupferverlust betrug 5—6 % und der Silberverlust setzt sich zusammen aus Rückhalt im Garkupfer, in der Schlacke und der Verflüchtigung.

Für kupferhaltiges Silber war 1830 die Scheidung mit Schwefelsäure schon im Gebrauch aber nicht für silberhaltiges Kupfer.

Der englische Flammofenprozeß zur Verarbeitung von Kupfererzen änderte sich in den nächsten zwei Jahrzehnten wenig, dagegen hatte das Schachtofenschmelzen in Deutschland derartige Fortschritte gemacht, daß man z. B. 1850 in Mansfeld mit fünf Operationen auskam und dabei aus viel ärmerem Erze ein reineres Produkt erzielte. Das geröstete Erz hatte 2,75 % Kupfer, der Rohstein 47 %, der geröstete Rohstein 51 %, Schwarzkupfer 88—95 %, das raffinierte Kupfer 98,5—99,5 %. Die unvollkommene Röstarbeit im Flammofen war der Grund zur Einführung der mechanischen Röstöfen durch Parkes 1851 und zur Flammofenheizung mit Anthrazit unter Einblasen von Dampf unter den Rost.

Die Vervollkommnungen im Maschinenwesen waren von großer Bedeutung für die gesamte Metallurgie. Verbesserte Gebläse (Zylindergebläse) ermöglichten die Lieferung großer Mengen hochgepreßten Windes, der die Konstruktion großer vielförmiger Schachtöfen zur Folge hatte. Hierdurch erhöhte sich die Produktion, während die Kosten für Brennstoff und Löhne sanken. Die Produktion steigerte sich noch weiter durch die Einführung der Winderhitzung. Faber du Faur hatte 1842 in Wasseralfingen die Erhitzung des Gebläsewindes durch die aus der Gicht der Hochöfen entweichenden Kohlenoxydgase eingeführt. Die Winderhitzungsapparate wurden dann weiter verbessert durch Whitewell und Cowper. Diese für die Metallurgie des Eisens ursprünglich getroffenen Einrichtungen (vergl. „Eisen") sind nach passender Umänderung auch im Kupferhüttenbetriebe zur Anwendung gekommen. Man baut jetzt die Hochöfen ähnlich den Eisenhochöfen mit geschlossener Gicht, um die Gichtgase als Brennstoffe für Winderhitzung, Kesselfeuerung etc. nutzbar zu machen (Mansfeld), benutzt gekühltes Gestell (Schmelzraum) und gekühlte Gebläseformen (1860 von Condi erfunden), wodurch man dieselben vermehren und durch vollständigere Verbrennung im Ofen einen rascheren Schmelzgang und reinere Schlacken erzielen konnte. Neuerdings nützt man in Mansfeld sogar die Hochofengase, wie bei den

Eisenhochöfen, in Gaskraftmaschinen aus. In Amerika dagegen findet man noch kaum Spuren der Winderhitzung bis jetzt.

Für die Metallurgie des Kupfers war von hervorragender Wichtigkeit die Einführung der Rachetteöfen mit oblongem Querschnitt und beliebiger Formenzahl (bis zu 24). Der Rachetteofen wurde 1860 von H. von Rachette erfunden und auf der Hütte zu Nischnetagilsk erbaut, kurz darauf ein zweiter 24förmiger Ofen zu Bogoslowsk. Von gleicher Wichtigkeit wie der Rachetteofen war der Pilzofen (vergl. Rachetteofen und Pilzofen bei „Blei"). Der erste Schmelzversuch mit dem Pilzschen Hochofen wurde 1865 gemacht und 1866 auf der Hütte von Halsbrücke bei Freiberg ein fünfeckiger freistehender Schachtofen mit Sumpf- und Wasserformen von G. Pilz erbaut. Ein von Hering umgeänderter und mit Wassermantel versehener Rundofen (Pilzschen Systems) kam zuerst 1868 auf der Braubacher Hütte in Betrieb. In Mansfeld wurden 1867 sechsförmige Schachtöfen mit erhitztem Wind eingeführt, die Höhe derselben betrug 5,40—6 m. Die Hochöfen hatten an der Vorwand zwei Herde. Jetzt hat man Öfen von 10 m Höhe mit Langenscher Glocke und Parryschem Trichter, mit 3, 4 und 6 Formen, mit und ohne Vorherd; letztere arbeiten mit hochgepreßtem heißen Winde und setzen in 24 Stunden 160 t durch (Krughütte), die anderen mit schwachem, kaltem Winde verarbeiten höchstens 100 t. Öfen von solcher Höhe kann man nur dann benutzen, wenn man eisenarme schwerschmelzige Beschickung zu verarbeiten hat. In andern Fällen würde eine Reduktion des Eisens eintreten. Auch die Kupferhochöfen haben im allgemeinen dieselbe Wandlung durchgemacht wie die Eisenhochöfen. Statt der schwer zugänglichen zusammengebauten Öfen mit dickem Rauhgemäuer baut man jetzt freistehende Öfen mit zugänglichem Gestell, dünnem Rauhgemäuer, oder ersetzt das Rauhgemäuer durch einen Eisenmantel oder verwendet gar nur einen mit Wasser gekühlten Eisenmantel (Waterjacket-Öfen). Die Trennung der geschmolzenen Massen geschieht jetzt meist außerhalb des Ofens in einem Vorherd. Die Leistungsfähigkeit wuchs mit der Vergrößerung der Abmessungen, der Zahl der Formen, der Steigerung der Windmenge und des Winddruckes. Als Zustellung benutzt man meist Spurofenzustellung, wobei die Trennung der geschmolzenen Massen in Vorherden erfolgt. In Nordamerika ist diese Art allein in Gebrauch. Sie eignen sich besonders für pyritische Erze. Fahrbare Vorherde wurden 1875 von Hering konstruiert. In Europa hat man meist Tiegelöfen, Stein und Schlacke sondert sich schon im Ofen, die Schlacke fließt kontinuierlich ab in Schlacken-

töpfe, und zwar abwechselnd aus zwei Schlackenaugen. Die Überlauftöpfe zur Trennung von Schlacke und Stein wurden zuerst 1868 an einem Rundschachttiegelofen in Braubach a. Rh. und in Mühlbach (Salzburg) angewandt.[1]) Zu demselben Zwecke wurde der von Arent erfundene sog. automatische Stich (Bleiheber) auf den Orfordwerken 1891 auch für Kupferöfen eingeführt. In Mansfeld durchfließt die Schlacke der Tiegelöfen zwei untereinander angeordnete Kästen aus Eisen und gelangt von da in Schlackentöpfe. Die Mansfelder Schlacke wird übrigens durch langsames Abkühlen auf sehr dauerhafte Pflastersteine verarbeitet. Die in Amerika allgemein angewandte Ofenart sind die Wassermantelöfen, bei denen die Wände aus hohlen Metallstücken, aus Guß- oder besser Schmiedeeisen, zusammengesetzt sind, durch welche beständig Wasser zirkuliert. Der Wassermantelofen wurde schon 1852 in Norwegen erfunden und benutzt, seine weitere Ausbildung erfolgte aber in den Vereinigten Staaten. Der Schacht hat rechteckigen, runden oder elliptischen Querschnitt, die Abstichöffnug befindet sich in gekühlten Kupferplatten. Besondere Verdienste um die Entwickelung des Wassermantelofens erwarb sich L. Williams (Bisbee). Schon 1890 waren in Detroit große Öfen mit 14 Formen in Betrieb, welche in 24 Stunden 86,5 t durchsetzten und in denen auf 6,55 t Erz erst 1 t Kohle kam. Kleinere Öfen mit 6 Formen machten nur 47—49 t. Ein solcher Wassermantelofen mit 14 Formen hat rechteckigen Querschnitt, mißt an den Formen $1{,}68 \times 0{,}84$ m und hat an den langen Seiten je 5, an den schmalen je 2 Formen. Die Öfen erweitern sich nach oben. Die neuesten Wassermantelöfen messen in der Formebene $1{,}05 \times 3{,}75$ m (Greenwood, Brit. Columbien), $1{,}10 \times 4{,}00$ m (Granby Smelter) und $1{,}40 \times 4{,}50$ m (Tennessee Copper Co.), letzterer Ofen mißt von der Form bis zur Gicht 5,40 m, am oberen Ende des Wassermantels $1{,}80 \times 4{,}50$ m. Nur in Einzelfällen, so z. B. bei dem Granby-Ofen, reicht der Wassermantel bis zur Chargieröffnung. Die Leistungen der letzten drei Öfen sind erstaunlich. Der Granby-Ofen setzte durchschnittlich 354 t Beschickung täglich durch, der Greenwood-Ofen 408—422, an einem Tage sogar 460 t. Die Leistung wird noch übertroffen von dem Tennesee-Ofen, welcher Januar bis Mai 1902 519—561 t, im März an einem Tage sogar 657 t verarbeitete.

Der deutsche Kupferhüttenprozeß in seiner ursprünglichen Gestalt, bei dem auch das Spuren (Konzentrationsschmelzen) und das

1) Hering, Geschichtl. v. Kupfer. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1892.

Schwarzkupferschmelzen im Schachtofen ausgeführt wurde, steht nur noch an sehr wenigen Orten in Anwendung, so in Brixlegg in Tirol bis in die neunziger Jahre, und jetzt noch in Altenau am Oberharz. Gewöhnlich wird jetzt das Spuren des Steins und das Schwarzkupferschmelzen im Flammofen ausgeführt, wodurch ein kombinierter deutsch-englischer Prozeß entsteht.

Ein etwas anderes Verfahren ist das sog. Pyritschmelzen, der amerikanische Prozeß der Kupfergewinnung, ein Verschmelzen ungerösteter schwefelhaltiger Erze im Schachtofen auf Kupferstein. Hier liefert die Oxydation eines Teiles des Schwefels die nötige Hitze, das Eisen verschlackt mit Quarz, heißer Wind oder Brennstoff sind nicht oder letzterer nur in geringen Mengen nötig. Zu diesem Prozesse gab John Hollway 1878 die Anregung, welcher die Verarbeitung von Rio Tinto-Kiesen im Bessemer Konverter versuchte. Die erste praktische Ausführung geschah unter Leitung Austins 1887—1891 in Toston (Montana). Jetzt werden in Nordamerika eine Reihe Öfen ganz ohne Brennstoff, andere mit ca. $^1/_5$ der gewöhnlich angewendeten Menge betrieben. Der Prozeß steht auch in Anwendung in Tasmanien (Mount Lyell) und Neufundland (Tilt Cove). Der nach dem Verfahren erhaltene Kupferstein wird in beliebiger Weise weiter verarbeitet.

Von wesentlicher Bedeutung für Kupfererzeugung war die Einführung vervollkommneter Röstöfen. Die jetzigen Röstöfen gestatten nicht nur die Erze ohne mineralischen Brennstoff, sondern allein durch die Verbrennungswärme des Schwefels abzurösten, wobei sie es noch ermöglichen, die Röstgase so konzentriert an schwefliger Säure zu liefern, daß sie zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden können. Für das Material in Stückform entstanden die Kilns und Kiesbrenner, das sind 3 m hohe quadratische Schächte mit Aufgabevorrichtung am oberen Ende, mit seitlichen Räum- und Ziehöffnungen. Pulverförmiges Material muß vorher eingebunden, d. h. zu Stücken formiert werden. Die Kilns wurden 1867 in Mansfeld eingeführt. Für feineres Material dienen Plattenöfen und der Gerstenhöfersche Freifallofen; letzterer wurde zuerst 1863 auf der Muldenhütte in Freiberg in Betrieb gesetzt und kam 1864—1866 auch in Mansfeld zur Verwendung. Der Gerstenhöfer-Ofen besteht aus einem Schacht von 3,75 m, mit 15 Reihen Erzträgern; das Erz fällt durch Schlitze auf die Erzträger und rutscht zwischen den Erzträgern nach unten. Auch andere Röstöfen, z. B. die von Hasenclever-Helbig, sind zur Anwendung gekommen (vergl. „Zink“). Die bei der Röstung in der jetzt üblichen Weise möglich gewordene Schwefelsäuregewinnung ist

für die Kupfergewinnung von größter Bedeutung, da das meiste europäische Kupfer aus armen Kiesen stammt, welche nach dem später zu besprechenden Henderson-Verfahren mit Schwefelsäure zugute gemacht werden. In Amerika, Australien, wo die Beschädigungen durch die sauren Röstgase nicht in Betracht kommen und wo sich die Schwefelsäuregewinnung als unrentabel erweist, benutzt man andere Röstöfen, welche Brennmaterial und Löhne möglichst sparen. Hierzu gehören die mechanischen Röstofen; dieselben sind entweder große rotierende Zylinder, zuerst 1875 von Smith, und von Brückner konstruiert, welche in einer Reihe Modifikationen auftreten, oder es sind Öfen mit mechanisch bewegten Krählen, wie die von O'Harra, Pearce, Spence u. a.

Der englische Flammofenprozeß wird noch vereinzelt ausgeführt, aber nicht mehr in seiner ursprünglichen Form. Die alten englischen Röstöfen mit einem Herd von 3,73×9,14 m sind durch große Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb oder durch maschinelle Röstöfen ersetzt, erstere rösteten in 24 Std. nur 7 t Erz ab, letztere leisten bedeutend mehr. Die Öfen mit periodischer Entleerung, z. B. die Brückner-Zylinder, bieten weiter noch den Vorteil, daß das Erz glühend in den Schmelzofen eingetragen werden kann, wodurch Zeit und Kohle gespart wird. Bei der Benutzung der Röstgase für Schwefelsäurefabrikation wendet man in England Röst-Muffelöfen von Spence an. Die Röstkosten betragen beim Waleser Röstofen pro Tonne Erz 7,50 ℳ, im Brückner-Zylinder 6 ℳ, im Ropp-Ofen mit wanderndem Krähl 4 ℳ.

Das Verschmelzen des Röstguts im Flammofen geschieht auch heute noch, aber der Flammofen hat namentlich in Amerika in den letzten 20 Jahren eine durchgreifende Veränderung erfahren. Die alten Waleser Flammöfen hatten einen ovalen konkaven Herd von 4×2,7 m, einen Fülltrichter und eine Arbeitsöffnung, sie setzten in 24 Std. 3,9 t Beschickung durch. Die neusten amerikanischen Flammöfen leisten 10—15 mal soviel. Eine treffliche Übersicht über die Entwickelung der Flammöfen auf den Werken in Argo (Colorado) von 1878—1894 gibt Peters[1]):

	Abmessung des Herdes	Fläche	Verschmolzenes Erz in 24 Std.		Kohlenverbrauch % für Erz		Auf 1 t Kohle verschmolz. Erz
			kaltes	heißes	kaltes	heißes	
	m	qm	t	t			t
1878	2,9× 4,6	9,7	12	—	42	—	2,4
1882	3,1× 5,4	12,9	17	—	41	—	2,43
1887	3,9× 6,5	18,4	24	—	37,5	—	2,67
1891	4,3× 7,4	24,6	28	—	36	—	2,8
1893	4,9× 9,1	37,3	35	43	37	30	2,7—3,3
1894	4,9×10,7	44,6	—	50	—	27	3,7

1) Peters, Copper Smelting.

Man geht dabei immer mehr von der ovalen zur rechteckigen Form über. In Butte (Montana) sind Flammöfen mit Herden von 6,7×4,4 m in Betrieb, welche in 24 Std. 70 t eines Gemisches von kalten und heißen Erzen durchsetzt. Die Öfen haben vier Arbeitsöffnungen und mehrere Fülltrichter.

Der erhaltene Rohstein, welcher bei uns 30—40 %, in Amerika bis 50 und 55 % Kupfer enthält, wird zur Erzeugung von Konzentrationsstein wieder geröstet, um soviel Schwefel zu entfernen, daß ein Konzentrationsstein mit 60—75 % Kupfer fällt. Röstet man weiter ab (unter 10—12 %), so fällt Rohkupfer mit aus. Das Rösten geschieht wie vorher in Kilns (Mansfeld), Gerstenhöfer-Öfen, Hasenclever-Fortschaufelungsöfen oder in mechanischen Brückner- oder Oxland-Öfen, das Verschmelzen auf Konzentrationsstein in denselben Flammöfen wie vorher. Auch bei dem abgeänderten deutschen Prozeß geschieht das Konzentrationsschmelzen in Flammöfen, so in Oker auf einem Herde von 4,3×3 m, in Mansfeld von 4,24×3,00 m, man erzeugt dabei den sog. Spurstein mit 60—65 %, in Mansfeld 70—75 % Kupfer. In Mansfeld röstet man auch den Stein absichtlich stärker oder wiederholt, dadurch scheidet sich aus dem Stein etwas Rohkupfer oder Bodenkupfer, die sog. Bottoms an, daneben erhält man den sog. Extrastein mit 77—79 % Kupfer und 0,37—0,41 % Silber. Das gesamte Gold und ein Teil des Silbers konzentrieren sich dabei in den Bottoms.

Die Weiterverarbeitung des Konzentrationssteins auf Rohkupfer geschieht nach vorhergehender Röstung zum Teil auch bei uns im Flammofen, so z. B. in Oker, wo der Spurstein nach mehrmaliger Haufenröstung auf Schwarzkupfer mit 92—95 % verschmolzen wird. In England dagegen geschieht die Weiterverarbeitung auf Rohkupfer ohne vorhergehende Röstung, indem die Oxydation des Schwefels im Schmelzflammofen selbst erfolgt. Das bei diesem Verfahren fallende Rohkupfer führt seines Aussehens wegen den Namen Blasenkupfer (blister copper), es enthält 97,5—98,5 % Kupfer. In Südwales steht seit 8 Jahren noch ein anderer Prozeß der Verarbeitung des Konzentrationssteins in Anwendung, nämlich der sog. direkte Prozeß, die letzte Modifikation des englischen Flammofenprozesses. Hierbei geschieht die Oxydation des Schwefels im Konzentrationsstein durch Zusatz von totgeröstetem Kupferstein, man erhält Kupfer, welches direkt raffiniert werden kann. Der Prozeß verläuft schneller, ist billiger und vollkommener als das vorhergenannte englische Verfahren. Da die vorhergenannten Bottoms außer den Edelmetallen

auch andere Metalle aufnehmen, so erzeugt man beim englischen Prozeß häufig absichtlich das Bodenkupfer, um reine Kupfersteine zur Erzeugung feinen Kupfers zu bekommen.

Ein sehr wichtiges Glied des modernen Kupferschmelzprozesses ist der Konverterprozeß oder das Kupfer-Bessemerverfahren. Dieses Verfahren bezweckt die Gewinnung von Rohkupfer aus Kupferstein, welcher nach irgend einem der bisher genannten Schacht- oder Flammofenprozesse gewonnen wurde. Der Prozeß beruht darauf, daß man durch flüssigen Kupferstein einen Luftstrom bläst, welcher den Schwefel von Kupfer und Eisen in schweflige Säure, die Metalle in Oxydul verwandelt, wovon sich das Kupferoxydul mit unzersetztem Schwefelkupfer in Kupfer und schweflige Säure umsetzt, das aber Eisenoxydul mit der Kieselsäure des Konverterfutters verschlackt. Die Reaktionswärme reicht aus, um die Produkte flüssig zu erhalten. Man erhält bei Verarbeitung eines nicht zu armen Steines direkt Rohkupfer und Schlacke, man benutzt meist Stein von mindestens 45 % Kupfergehalt.

Es hat vor der Einführung des Bessemerverfahrens nicht an Versuchen gefehlt, die verschiedenen Röst- und Schmelzoperationen der Kupfergewinnung abzukürzen, jedoch ohne großen Erfolg. 1855 war es Henry Bessemer gelungen, Eisen durch einen hindurchgeblasenen Luftstrom zu raffinieren, man versuchte den großen Erfolg der Bessemerschen Erfindung auch auf das Kupferschmelzverfahren zu übertragen. Den ersten Vorschlag machte 1856 William Keates in Liverpool in einem Patente, weitere Versuche rühren von Rittinger, Tessié du Motay her. 1867 und 1868 versuchte A. von Jossa auf dem Bessemerwerk zu Wotkinsk Kupferstein von Bogoslowsk im Ural durch Lufteinblasen im Bessemerkonverter zu konzentrieren und den konzentrierten Stein auf Schwarzkupfer zu verblasen. Der Stein mit 31,5 % Kupfer, 39,5 % Eisen und 25 % Schwefel verlor beim Verblasen seinen Schwefel, durch dessen Verbrennung die Charge anfangs zu heiß ging, gegen Ende fehlte es an Wärme und die Charge drohte einzufrieren. Dann versuchte 1877 und 1878 N. J. Holway in England Rio Tinto-Kiese im Bessemer Konverter zu verarbeiten, jedoch ohne Erfolg. Auch Pierre Manhès beschäftigte sich mit Versuchen zur Verarbeitung des Kupfersteins im Konverter, er stieß auf dieselben Schwierigkeiten wie v. Jossa, er erkannte jedoch richtig die Ursache des Erstarrens des Kupfers beim Durchblasen der Luft in der Lage der Düsen am Boden des Konverters. Im Jahre 1880 konstruierte Manhès und David auf der Hütte zu Vedènes (Vaucluse) einen neuen Kupferkonverter mit einem gürtelförmigen

Windkasten und horizontalen, radial gerichteten Düsen. Das am Boden sich sammelnde Kupfer blieb dabei flüssig und die Verbrennungswärme des Halbschwefelkupfers genügte vollkommen, um die Produkte flüssig zu erhalten. Er erblies so ein Schwarzkupfer mit nur 1,5 % Unreinigkeiten, welches noch im Flammofen oder in anderer Weise raffiniert werden mußte. Der von Manhès und David konstruierte Konverter hatte die Form des Bessemerkonverters, war 2 m hoch und hatte 1,4 m Durchmesser, die Windformen lagen 15 cm über dem Boden, davon waren 20 Stück vorhanden. In Amerika hat man diese Form des Konverters zum Teil beibehalten, die Abmessungen sind aber weiter gewachsen. Die Konverter

der Parrot-Workes bei Butte sind	2,6 m	hoch,	1,5 m	weit,	und	haben	16 Formen,
auf den Anaconda-Werken sind sie	3,0 „	„	1,8 „	„	„	„	16 „
„ „ Great-Falls-Werken	3,96 „	„	2,1 „	„	„	„	16 „
„ „ Aguas calientes (Mexico)	4,88 „	„	2,4 „	„	„	„	15 „

Alle Kupferkonverter sind kleiner wie Eisenkonverter, sie fassen nur 1—5 t Kupferstein, welcher vorher in Kupolöfen (Schachtöfen) oder Flammöfen umgeschmolzen wird. Etwas anders geformt war der Stalman-Konverter, welcher aber nicht mehr benutzt wird. Manhès und David konstruierten dann einen Konverter in der Form eines drehbaren Zylinders, welcher Kupfersteine niederen Gehaltes (26 %) zu verarbeiten gestattete. Auch auf der Copper-Queen-Grube in Arizona, in Röros, Livorno usw. stehen zylindrische Konverter in Betrieb. 1898 hat dann Paul David ein kugeliges Gefäß konstruiert, den „Sélecteur David“, welcher einerseits Bodenkupfer, andrerseits reines Kupfer herstellen soll. Der kugelige Apparat hat zu diesem Zwecke eine seitliche Tasche; die Formen sind am Boden. Nachdem einige Zeit geblasen ist, bringt man das ausgeschiedene Bodenkupfer in die Tasche und bläst den Kupferstein im Konverter fertig. Das im Konverter erhaltene Kupfer ist verhältnismäßig sehr rein (99 %). Der Silberverlust ist allerdings größer wie im Flammofen.

Die Gewinnung eines vorzüglichen Raffinads ist also jetzt durch drei Operationen: Rohsteinschmelzen, Bessemern, Raffinieren zu erreichen. Die ganze Prozedur einschließlich der Nebenarbeiten nimmt nur wenige Stunden in Anspruch, wozu sonst viele Tage nötig waren; der Brennstoffverbrauch ist ein sehr geringer. Infolge der vielen Vorteile, die das Bessemern bietet, ist der Prozeß namentlich in Nordamerika, dann aber auch in England (Swansea), Frankreich (Eguilles), Chile, Norwegen (Röraas) eingeführt worden, nicht aber in Deutschland und Österreich. Hier sprechen dagegen, daß die schwefligsauren Gase nicht gewonnen werden können, daß die

Silberverluste hoch sind, eisenreiche Steine sich nur schwer verarbeiten lassen und daß für die Entsilberung neue Elektrolysieranlagen nötig wären.

Als jüngstes Glied in der Reihe der Operationen ist die Elektrolyse in den Kupferhüttenprozeß eingetreten und hat sich in ganz kurzer Zeit einen hervorragenden Einfluß auf die Art und Weise der Kupfergewinnung zu erwerben gewußt. Die Erzeugung galvanischer Niederschläge von Kupfer gelang Jacobi in Petersburg 1838. Praktische Verwendung fand die Elektrolyse aber erst in einer in Swansea 1866 zur Verwertung von Elkingtons Patenten errichteten elektrolytischen Anstalt. Dies war auch erst möglich, nachdem brauchbare Dynamomaschinen zur Erzeugung des elektrischen Stromes gebaut werden konnten. Auf dem Kontinent machte eine kleine Anlage der Mansfelder Gewerkschaft den Anfang mit der elektrolytischen Kupferraffination. 1876 folgte eine größere Anlage der Norddeutschen Affinerie, 1878 eine solche auf der Hütte in Oker. In Nordamerika, wo die Kupferelektrolyse die größte Entwickelung erfuhr, fand dieselbe erst 1879/80 Eingang, und zwar auf den Phönixville-Werken. Anfang der achtziger Jahre richtete Balbach, Newark, 1887 die Baltimore Copper Co. Anlagen ein. Aus der letzteren entstand 1891 die Baltimore Electric Refining Company, welche sich bald so vergrößerte, daß sie 1895 schon über 100 t täglich raffinierte. Ebensoviel raffiniert täglich die Anaconda Raffinerie. 1893 wurde die Boston- und Montana-Co. zu Great Falls, 1895 die Raffinerie von Guggenheim Söhne zu Perth Amboy errichtet. Die großen elektrischen Raffinerien raffinierten 1896 $^{3}/_{5}$ der ganzen amerikanischen Produktion, das ist fast $^{1}/_{3}$ der Weltproduktion. Die durch Elektrolyse raffinierte Kupfermenge der Welt betrug 1900 209 000 t, das sind 43 % der ganzen Produktion. Amerika besitzt jetzt 10 elektrolytische Raffinerien, Europa 23, deren Produktion jedoch gegen die amerikanische äußerst bescheiden ist. Über die Produktion der europäischen Werke an Elektrolytkupfer liegen keine zuverlässigen Zahlen vor. 9 Werke lieferten 1900 18 962 t, also ganz Europa jedenfalls nicht über 37 000 t. Die 10 amerikanischen lieferten 1902 allein täglich 800 t Kupfer, also im Jahre 283 322 t, dabei wurden gewonnen 837000 kg Silber und 7750 kg Gold. Davon produzieren die Keritan-Copper-Workes in Perth Amboy allein täglich 150—200 t Elektrolytkupfer.

Die Kosten der Raffination des Kupfers fielen durch die elektrische Raffination von 78,40 ℳ im Jahre 1892 auf 32 ℳ im Jahre

1896, in Europa betragen sie zwischen 52—72 ℳ. Diese Zahlen zeigen klar die Bedeutung der Elektrolyse für die Metallurgie des Kupfers.

Das Verfahren der elektrolytischen Raffination beruht darauf, daß man Kupfer aus dem Konverter oder den Raffinierflammöfen in 1,5—3 cm starke Anodenplatten gießt, diese in Holzkästen, welche mit Blei ausgeschlagen sind, in eine Kupfersulfatlösung hängt, welche eine bestimmte Menge freier Schwefelsäure enthält. Als Kathoden dienen dünngewalzte Bleche aus Elektrolytkupfer. Schickt man einen elektrischen Strom durch das Bad, so lösen sich an der Anode Kupfer und die elektropositiveren Metalle (Nickel, Eisen, Zink), während z. B. Silber, Gold und Platin an der Anode bleiben bez. in den sogenannten Anodenschlamm gehen. Wismut, Zinn, Antimon gehen als basische Salze, Blei als Sulfat in den Schlamm, Arsen geht zunächst als arsenige Säure in Lösung. Unter bestimmten Bedingungen scheidet sich nur Kupfer und höchstens Spuren von anderen Metallen an der Kathode ab, das erzielte Elektrolytkupfer ist also von hervorragender Reinheit; es braucht nicht umgeschmolzen zu werden, sondern geht direkt in den Handel. Man unterscheidet zwei Arten der Schaltung der Elektroden, nämlich: die Parallelschaltung oder das Multipelsystem, und die Hintereinanderschaltung oder das Seriensystem. Die erstere Art findet allgemeine Anwendung. In der zuletzt angegebenen Weise arbeiteten die Verfahren von Stalman, Haydn, Schmidt und Randolph, wovon jedoch nur noch das Haydn-System auf einem Werke bei Baltimore in Anwendung steht. Hier wird nur der ersten und letzten Platte im Bade Strom zugeführt, die dazwischen hängenden Platten dienen als Anode und Kathode, indem sich das Kupfer an der Anodenseite auflöst und auf der Rückseite der nächsten Platte niederschlägt. Nach einiger Zeit, hier 12 Tage, ist alles Anodenkupfer aufgelöst und es bleibt reines Kathodenkupfer übrig. Praktisch bleibt jedoch immer etwas Anodenkupfer bei niedergeschlagenem Metall. Der Vorteil besteht darin, daß der sogenannte Kupferstock, d. h. die Menge des in den Bädern befindlichen Kupfers, geringer ist wie bei dem Multipelsystem. Bei letzterem hängen abwechselnd Anoden und Kathoden im Bade. In dem Anodenschlamme befinden sich vor allen Dingen die Edelmetalle, deren Gewinnung zum Teil der Grund der Ausführung der Elektrolyse ist. In Amerika elektrolysiert man kein Kupfer mit weniger als 900 g Silber in der Tonne. Aus demselben Grunde erzeugt man auch in Mansfeld das Bodenkupfer im Flammofen, um die Edelmetalle in diesem anzureichern, und elektrolysiert

dieses. Die Anodenschlämme, welche 45—66 % Silber, bis 0,6 % Gold und 10—40 % Kupfer enthalten, werden entweder auf dem Treibherd in das Blei eingetränkt, oder man laugt mit Schwefelsäure das Kupfer aus und scheidet Silber und Gold nach dem Schwefelsäureverfahren (s. Silber). — Die gleichzeitig in Arbeit befindliche Kupfermenge beträgt ungefähr das 15fache der Produktion, vor 10 Jahren war noch die 75—100fache Menge nötig. Die erzielten Verbesserungen bestehen darin, daß man die Stromdichte möglichst hochhält, um Kapital zu sparen, die Lauge bewegt und den Elektrolyt ab und zu reinigt. Eine Abart der Kupferraffination durch Elektrolyse ist das Elmore-Verfahren, nach welchem das Kupfer auf rotierenden Zylindern abgeschieden und durch Achatwalzen festgedrückt wird; als Kathoden erhält man nahtlose Kupferröhren.

Man hat versucht, die Elektrolyse in einem früheren Stadium des Hüttenprozesses eingreifen zu lassen, indem man versuchte, in Anodenform gegossenen Kupferstein zu elektrolysieren (Marchese 1884); die Versuche mißlangen. Ebenso sind Vorschläge von Siemens und Halske 1886 und von Höpfner 1888 zur elektrolytischen Extraktion des Kupfers aus Erzen ohne Bedeutung geblieben, indem ersteres gar nicht, das andere nur im Versuchsstadium für Kupfer-Nickelstein betrieben wird.

Zur Entsilberung kupferhaltiger Produkte wurde nach der Saigerung eine Zeitlang die Amalgamation (ca. 1830—1850) benutzt, welche dann durch die nassen Laugeprozesse von Augustin und Ziervogel verdrängt wurden. Wie bei „Silber" bei den Verfahren zur Entsilberung von Kupfer und kupferhaltigen Produkten angegeben, waren die in Mansfeld erfundenen und ausgeführten Laugeprozesse von Augustin und Ziervogel wesentlich vollkommener als die Amalgamation und die Saigerung, leider aber sind die Produkte anderer Betriebe nicht immer rein genug für jene Prozesse. Für blei-, antimon-, arsenhaltige Produkte kam daher Ende der fünfziger Jahre die Schwefelsäurelaugerei auf; dieselbe wurde 1858 zu Oker, 1859 zu Halsbrücke, 1865 zu Altenau eingeführt und ungefähr zur gleichen Zeit auch zu Fahlun und an anderen Orten. Bei der Behandlung der Laugerei haben sich zwei Verfahren herausgebildet: das Freiberger und das Harzer. Nach der Freiberger Methode erzeugt man eisenarmen Kupferstein, röstet diesen vollständig ab und behandelt ihn mit kochender verdünnter Schwefelsäure; Silber, Gold und Bleisulfat bleiben im Rückstande, Kupfer geht als Kupfervitriol in den Handel. Man gibt den Rückstand beim Bleierzschmelzen

wieder auf. Im Harz verarbeitet man Kupfererze und Hüttenprodukte auf Schwarzkupfer, raffiniert dasselbe, bringt es in Granalienform und löst diese in heißer verdünnter Schwefelsäure. Die Rückstände werden mit Bleiglätte gemengt und im Glättefrischofen reduziert, das entstehende Reichblei vertrieben. Nach ersterem Verfahren verliert man bei Verarbeitung eines 40 % Kupfersteins nur 0,90 % Kupfer, 0,70 % Silber und 3,10 % Gold. Im Harz betrugen 1858—60 die Hüttenkosten bei der Saigerung pro 100 kg Schwarzkupfer 16,40 ℳ, bei der Laugemethode 30,50 ℳ; die Unkosten bei letzterer entfallen aber fast ganz auf die Schwefelsäure, welche im Kupfersulfat um reichlich 24 ℳ höher bezahlt wurde (1870) als das Garkupfer. Das Silberausbringen war auch um 8 % höher als früher.

Wie schon oben angeführt, geschieht die Raffination von Rohkupfer durch Elektrolyse, wenn dasselbe ziemliche Mengen Edelmetalle enthält. Ohne diese ist die Elektrolyse als Raffiniermittel zu teuer; man reinigt deshalb das Kupfer auf trockenem Wege durch ein oxydierendes Schmelzen im englischen Flammofen mit einer Quarzsohle. In derselben Weise wird gediegenes Kupfer vom Oberen See und die Rückstände der Ziervogelschen Silberextraktion in Mansfeld in Handelskupfer umgewandelt. Die kleinsten sibirischen Raffinieröfen fassen 1—2 t Rohkupfer, die größten amerikanischen bis 70 t. Man unterscheidet folgende Stadien bei dem Prozesse: das Einschmelzen, das Verblasen (Oxydation und Verflüchtigung der Fremdmetalle), das Braten (Einwirkung von Kupferoxydul auf Schwefelkupfer), das Dichtpolen (Entwickelung von Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen aus einer Stange frischen Holzes im Metallbade, wodurch schweflige Säure ausgetrieben, Kupferoxydul zum Teil reduziert wird) und das Zähpolen (Polen unter Holzkohlen- oder Anthrazitdecke zur vollständigen Entfernung des Kupferoxydes). Das fertige Kupfer wird mit Kellen ausgeschöpft und in Formen gegossen.

Während man jetzt in Mansfeld seit Anfang der siebziger Jahre die entsilberten Spursteinrückstände mit Kohle mischt und direkt raffiniert, verschmolz man sie vorher auf Schwarzkupfer und raffinierte dies. Den Fortschritt zeigt die erzielte Reinheit des Kupfers: Garkupfer aus Schwarzkupfer 1860 98,36 %, 1864 98,40 %, Raffinad aus Schwarzkupfer und Spursteinrückständen 1864 99,28 %, 1868 99,34 %, Raffinad direkt aus Spurstein 1872 99,50 %, 1880 99,54 %.

Bei den Raffinieröfen hat auch die Gasfeuerung Eingang gefunden, welche minderwertigen Brennstoff zu benutzen gestattet und

weniger Heizmaterial braucht. Sie wurden eingeführt durch Siemens und verbessert von Hering. Der erste Gasflammofen zur Raffination des Kupfers wurde 1865 in Grünthal erbaut, 1871 folgte ein weiterer auf der Stadtberger Hütte. In Kedabeg im Kaukasus wird ein Raffinierofen mit Naphtharückständen geheizt.

Eine große Menge des Kupfers wird auch jetzt noch durch nasse Prozesse gewonnen. Es werden meist sehr arme Erze gelaugt, deren Gehalt bis 1%, unter Umständen bis ½% heruntergehen kann. In Anwendung stand in Stadtberge in Westfalen die Laugerei der Erze (Lasur, Malachit in Kieselschiefer) durch Salzsäure. Die mit Salzsäure benetzten Erze wurden zwei Monate der Chlorierung überlassen, dann gelaugt, das Kupfer durch Blechabfälle ausgefällt; jetzt laugt man mit Eisenchlorür und Salzsäure. Anstatt Salzsäure zur Laugerei zu verwenden, wurde schon 1862 von Schaffner und Unger die Laugung mit Eisenchlorür haltenden Flüssigkeiten empfohlen; die Methode ist einige Jahre später durch Hunt und Douglas in die Praxis eingeführt worden. Als Lauge dient eine mit Eisenvitriol versetzte Kochsalzlösung, aus welcher das auskristallisierende Natriumsulfat entfernt ist. Das Verfahren stand, auch in Modifikationen, in Anwendung in Chile, Nord-Carolina, Pennsylvanien, Colorado, Siebenbürgen.

Große Bedeutung hat das Henderson-Verfahren gewonnen namentlich für die Kupfergewinnung aus Schwefelkiesabbränden. Zur Schwefelsäurefabrikation werden seit 1838 Schwefelkiese abgeröstet, seit 1858 datiert die Einfuhr spanisch-portugiesischer Kiese nach England. Aus den abgerösteten kupferhaltigen Rückständen wird, nachdem durch chlorierende Röstung mit Kochsalz oder Abraumsalz das Kupfer in Chlorid übergeführt ist, der Kupfergehalt durch Laugen mit Wasser, verdünnter Salzsäure und schließlich verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Die Rückstände mit 79% Eisenoxyd gehen an Hochofenwerke oder werden beim Erzschmelzen (Oberharz) zugeschlagen. Die Edelmetalle lassen sich aus der Lauge durch das Claudetsche Verfahren, Ausfällung mit Jodkalium, gewinnen. Das Henderson-Verfahren, erfunden 1868, ist ein sehr vorteilhafter Prozeß für die Verarbeitung von Schwefelkiesabbränden. Größere Anlagen stehen im Betrieb in England, Hamburg, Duisburg, Hemixen; 1870 wurde der Prozeß auch in Oker eingeführt.

Die riesigen kupferhaltigen Schwefelkieslager der Provinz Huelva in Spanien betreiben seit Mitte dieses Jahrhunderts einen großartigen Schwefelkies-Export. Diese reicheren Schwefelkiese werden in der

eben angegebenen Weise außerhalb Spaniens verarbeitet. In Spanien selbst wird aus den ärmeren Erzen nur ein Teil des Kupfers ausgebracht, die anderen Metalle, Gold, Silber, Eisen und auch der Schwefel gehen verloren. Zu St. Domingos stürzt man die Erze einfach auf, benetzt sie mit Wasser und überläßt sie der freiwilligen Verwitterung (Sulfatisierung). In Rio Tinto und Tharsis bildet man Rösthaufen von 1500 t Inhalt und röstet sechs Monate lang; die entstehenden Sulfate (ca. $^1/_5$ des Kupfergehaltes) werden durch Wasser ausgelaugt. Die Fällung geschieht mit Eisen. Der Eisenverbrauch ist hoch, das Zementkupfer unrein (50%), das Ausbringen höchst mangelhaft. In Rio Tinto und Tharsis sind beständig zusammen 450 000 t Erz in der Röstung begriffen.

Statistik der Kupferproduktion.

Nur von wenigen Ländern besitzen wir eine Statistik über die frühere Kupferproduktion, welche bis über den Anfang des vorigen Jahrhunderts zurückreicht. Dieses sind England, Norwegen, Chile; andrerseits sind die Produktionen einiger großen Kupferproduzenten seit langer Zeit bekannt, so z. B. der Gruben von Mansfeld seit 1688, der von Fahlun seit 1633. Die Statistik in Deutschland begann 1823, ebenso in Österreich, in Frankreich 1816. Von Rußland sind aus früherer Zeit offiziell nur Angaben einzelner Jahre vorhanden. Von Spanien sind zuverlässige Angaben erst seit 1870 bekannt.

Auf der nachstehenden großen Produktionstabelle der verschiedenen Länder beginnen die jährlichen Angaben 1816 bez. 1820. Aus früheren Zeiten sind jährliche Angaben von England seit 1771 bekannt, von Norwegen seit 1646, von Mansfeld seit 1688. Ich lasse diese Produktionsübersichten (in Perioden zusammengefaßt) nachstehend folgen. Die Fortsetzung der Produktion nach 1820 findet sich in der großen Produktionstabelle.

England.

Während der römischen Okkupation	5000 m.T.[1])		1786—1790 . .	20 615 m.T.[3])
Bis Eduard III. 1341	15000 „		1791—1795 . .	20 415 „
Bis Elisabeth 1600	47000 „		1796—1800 . .	26 284 „
Bis Anfang des 18. Jahrhunderts .	100000 „		1801—1805 . .	28 168 „
Bis 1775	37500 „		1806—1810 . .	33 715 „
1771—1775	18741 „ [2])		1811—1815 . .	33 476 „
1776—1780	16819 „		1816—1820 . .	35 936 „
1781—1785	20266 „			

1) Zeit vor Anfang der Statistik nach Hunt, Brit. Mining 1884
2) Porter, Progress of nation.
3) 1785—95 Karstens Archiv.

Deutschland.

In Deutschland lieferte und liefert der Mansfelder Bezirk 80—90% der ganzen Kupferproduktion. Da die Produktion Deutschlands vor 1823 unbekannt ist, möge hier die des Mansfelder Bezirkes angegeben werden:

1688—1700	972 m.T.	1771—1779	4476 m.T.
1701—1709	1101 „	1780—1791	9197 „
1710—1721	1964 „	1792—1800	6776 „
1722—1731	2390 „	1801—1804	2716 „
1732—1740	2701 „	1805—1809	3076 „
1741—1749	3688 „	1810—1814	2626 „
1750—1761	4848 „	1815—1819	1681 „
1762—1770	3346 „	1820—1825	3227 „

Berechnet nach Mansf. Kupferschief.-Bergbau. Schrader, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-W. 1869.

Norwegen.

1646—1651	420 m.T.	1701—1710	3400 m.T.	1761—1770	6700 m.T.
1652—1660	1980 „	1711—1720	3700 „	1771—1780	7400 „
1661—1670	2400 „	1721—1730	3700 „	1781—1790	6900 „
1671—1680	2400 „	1731—1740	4100 „	1791—1800	5400 „
1681—1690	2600 „	1741—1750	5400 „	1801—1810	4800 „
1691—1700	2900 „	1751—1760	5700 „	1811—1820	2600 „

J. H. Vogt, Kobberets Historie. Kristiania 1895.

Fahlun (Schweden) Einzeljahre.

1633	1336 m.T.	1750	782 m.T.	1850	843 m.T.
1650	3455 „	1775	856 „	1875	491 „
1675	2518 „	1800	587 „	1890	331 „
1700	1275 „	1825	546 „	1891	271 „
1725	908 „				

J. H. Vogt, Kobberets Historie. Kristiania 1895.

Quellen und Bemerkungen zur Produktionsstatistik.

Deutschland. 1823—47 Angaben beziehen sich auf die Produktion Preußens nach Karstens Archiv und Sachsens nach Freiberger Jahrbuch. 1848—57 Zollverein nach v. Viehbahn, Das zollvereinte Deutschland. 1858—62 Zollverein nach Jean Bock, Statistique internationale des mines etc. Petersburg 1877. 1862—1901 nach $^1/_4$ Jahrshefte zur Statistik des deutschen Reichs.

Österreich-Ungarn. 1823—54 nach W. Friese, Österreichs Bergwerksproduktion. Wien 1855. Ungarn von 1863 an nach Magyar Statistikai Evkonyv. Österreich Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwes. und Statist. Jahrb. d. k. u. k. Ackerbauministeriums. Bosnien Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. Österreich-Ungarn 1853—70 Jean Bock, Statist. internat.

Frankreich. Travaux statistiques de l'Administr. des Mines und Statistique de l'Industrie Minérale.

England. 1800—20 nach Hunt, Brit. Mining. Einheimische Produktion von Cornwallis. Von 1804 an diese und Swansea-Verkäufe. 1820—34 nach Porter, Progress of nation. 1835—60 nach Hunt, Brit. Mining, wie vorher berechnet. Von 1860 nach Mineral-Statistics of the United Kingdom, die jedoch nur die Produktion aus englischen Erzen angibt.

Rußland. 1821—70 Angaben sind berechnet aus Einzelangaben nach dem Offiziellen Rapport für die Weltausstellung in Chicago 1893 und Tschewkin und Oserski, Bergwerksproduktion Rußlands 1852. Matthai, Rußlands Industrie 1872. Skalkowsky, Tableaux statistiques. Von 1870 Sbornik Statisticheskekh Svedenie o Gornovarodskoi.

Norwegen. Tabeller vedkommende Norges Bergwerksdrift.

Schweden. Bis 1850 ergänzt nach J. H. Vogt, Statistik des Kupfers. Von 1853—61 Jean Bock, Statistique internationale des mines, etc. Von 1862 Sveriges Officiela Statistik. Carlsberg, Geschichte d. schwed. Bergwerke.

Spanien. 1820—70 ergänzt nach Schätzungen von J. H. Vogt. 71—1890 Estadistica Minera de España, später Rivista minera und Roman.

Kupferproduktion 1816—1850 in metr. Tonnen.

	Deutschland	Österr.-Ungarn	Frankreich	England	Rußland	Norwegen	Schweden	Verein. Staaten	Chile
1816			164	6822					
17			156	6631					
18			163	7001					
19			132	7225					
20			215	8257			1000		
1816—20			**830**	**35936**					
1821	—	—	148	10453					
22	—	—	135	11194		385			
23	931	2040	259	9825					
24	630	2040	152	9860					
25	772	2040	147	10524	3325				
1821—25			**840**	**51856**		**1985**			
1826	836	2040	160	11270		385			
27	749		166	12423					
28	873		294	12380		340			
29	835	2378	240	12250					
30	925		274	13464	3866	380	800		
1826—30	**4218**	**11213**	**1134**	**61787**		**1785**			
1831	810	2378	230	14920	—				
32	817		138	14681	3621				
33	787		120	13472	—	380			
34	816	2528	93	14248	—				
35	846		95	15142	3944				
1831—35	**4076**	**12340**	**675**	**72463**		**1900**			
1836	988	2528	106	14457			1056		
37	1000		113	14183			1040		
38	958		72	15483	4766	675			
39	1025	2678	91	16885	—				
40	1132		109	15910	4121		900		
1836—40	**5103**	**13090**	**490**	**76918**		**3375**			
1841	979	2678	101	14823	—				
42	847		89	15127	4766				
43	1042		31	15997		625			
44	1024	2900	59	16845					4026
45	991		144	18683	4173			102	4383
1841—45	**4883**	**14056**	**423**	**81475**		**3125**			
1846	1274		642	16794	4264			152	6006
47	1331	2900	1538	16288	—			305	6481
48	1648		205	17098	—	545		508	6920
49	1361		544	15764	5642			711	8211
50	1682	2889	882	15994	6447			660	9116
1846—50	**7275**	**14489**	**3811**	**81938**		**2725**		**2337**	**36734**

Kupferproduktion 1851—1901 in metr. Tonnen.

	Deutschland	Österreich-Ungarn (Bosnien)	Frankreich	England	Rußland	Norwegen	Schweden	Spanien	Verein. Staaten	Chile	Süd-Australien	Neu Süd-Wales	Japan	Italien	Kanada	Portugal	Mexiko
1851	1950	2765	1924	15419			—		914	6022	2579						
52	2061	2790	1019	14466			—		1118	9730	1991						
53	2242	2497	4919	14709		562	1576		2032	5823	1235						
54	2201	2567	6633	14860			1664		2286	7911	412						
55	2229	2533	7190	16030	6201		1704		3048	8177	623						
1851—55	**10684**	**13051**	**21685**	**75484**					**9398**	**37663**	**6840**						
1856	2325	2352	7274	17020			1823		4064	6419	2285						
57	2257	1793	7111	16354			1714		4877	6282	2890						
58	1688	2243	8255	14975		562	1693		5588	8725	2428						
59	1781	2320	8824	15590			1827		6401	9346	2883	30					
60	2424	2341	6447	16230	5194		1584		7315	13457	3324						
1856—60	**10475**	**11051**	**37911**	**80169**			**8641**		**28245**	**44229**	**13810**						
1861	2602	2362	7077	15582			1530		7620	14500	3102						
62	2933	2478	6751	15086			1697		9144	12704	4363						
63	3131	2424	7679	18480		521	1889		8636	14969	4879	23					
64	3338	2626	10121	13521	4649		1689		8128	23810	6811	55					
65	3414	2666	9948	12083			1850		8636	16802	5091	251					
1861—65	**15418**	**12567**	**41576**	**74752**			**8655**		**42164**	**82785**	**24246**						
1866	3690	2673	10111	11320	4144	498	1906		9042	19005	6568	259					
67	3872	2914	4882	10391	4667	503	1995		10160	25475	7969	399					
68	4303	2539	7489	9977	—	503	2052		11786	27386	5290	654					
69	4552	2269	9508	8427	4756	548	2201		12700	28108	4714	2012					
70	4797	1755	6575	7292	—	533	1864		12802	24261	5559	1010					
1866—70	**21214**	**12050**	**38565**	**47407**		**2585**	**10018**		**56490**	**124235**	**30100**	**4334**					

1871	4626	1672	7476	6383	5052	535	1421	5841	13208	19824	6499	1372					
72	6356	1593	6219	5796	3660	647	1365	4955	12700	27098	7573	1052					
73	6322	1566	9721	5326	3271	676	1112	8946	15748	27457	7201	2840					
74	5855	1318	11264	5007	3876	530	960	5084	17780	33373	6736	3693					
75	6760	1441	11478	4668	3652	280	955	6632	18288	35594	6952	3577					
1871—75	**29919**	**7590**	**46158**	**27180**	**18131**	**2668**	**5813**	**31458**	**77724**	**143346**	**34961**	**12534**					
1876	7918	1467	6311	4771	3876	565	901	9372	19304	41766	5551	3156					
77	8362	1455	6882	4559	3507	831	732	11221	21330	35128	5226	4220					
78	9323	1322	8364	4017	3522	1005	1087	15327	21844	40895	3651	5063					
79	10051	1294	3354	3519	3126	753	813	20421	23368	39177	3423	4172					
80	14252	1330	3366	3722	3205	892	1092	23671	27432	32542	3308	5347					
1876—80	**49906**	**6868**	**28277**	**20588**	**17236**	**4046**	**4627**	**60012**	**113278**	**189508**	**21159**	**31958**					
1881	15273	1310	3395	3938	3460	936	1015	23478	32412	32837	3886	5447	4809				
82	16290	1135	3627	3521	3587	719	804	22849	40921	36726	3707	4943	5660				
83	17485	1384	3255	2297	4380	670	748	32156	51395	34823	3454	9016	6820				
84	18113	1295	3717	3405	6211	641	660	45556	65745	35890	4646	7404	8959	400			
85	19928	1096	3572	2818	4715	676	627	42161	75234	36071	3574	5838	10624	1615			
1881—85	**87089**	**6240**	**17566**	**15979**	**22353**	**3642**	**3854**	**166200**	**265707**	**176347**	**19267**	**32648**	**36872**				
1886	19314	1115	3519	1496	4515	455	528	41870	71556	34915	3694	4033	9852	2239	1590		
87	20192	1235	2083	903	4983	310	920	55762	82313	26733	3936	4536	11151	3197	1479		
88	21017	1272	2184	1480	4597	299	754	70719	102671	31336	3216	3847	13480	5332	2524		
89	24160	1168	1622	920	4793	435	579	54887	102860	20146	4074	4048	16383	6904	3090	7006	
90	24427	1267	2306	941	5718	466	617	64373	117821	24288	3009	3216	18259	6406	2729		
1886—90	**109110**	**6057**	**11714**	**5740**	**24606**	**1965**	**3398**	**287611**	**477221**	**137418**	**17929**	**19680**	**69125**	**24078**	**11412**		
1891	24092	1440	2125	731	5456	677	543	50435	128869	17464	3609	3922	19186	5977	4324		
92	24781	1284	2163	503	5315	631	745	43047	156484	19144	2696	3592	20726	6039	3215	8722	
93	24011	1388	6587	433	5463	786	544	45409	148437	19328	4389	1068	18023	6911	3679	6886	8454
94	25722	1882	6415	454	5419	907	350	47205	160325	19639	5023	1582	19942	7048	3509	6924	20429
95	25777	1256	8245	589	5854	958	216	37488	175056	20042	5251	2838	19147	8508	3987	5055	20659
1891—95	**124383**	**6109**	**25535**	**2710**	**27507**	**3959**	**2398**	**223584**	**769171**	**95516**	**20968**	**13002**	**97024**	**34483**	**18714**	**27587**	**49542**
1896	29319	1367	6544	565	5832	1067	249	46257	217639	20592	4689	4524	20113	10319	4260	3453	16858
97	29408	1431	7376	526	6940	1064	289	45779	227420	19010	4784	6864	20425	8545	6033	3304	10362
98	30695	1350	7834	650	7290	941	235	46320	243083	20600	4857	5744	21060	—	8146	3149	25293
99	34633	1369	6640	647	7533	1209	179	55088	263685	17311	5597	4715	24317	—	6840	2521	27970
1900	30928	1203	6446	777	8129	—	136	53718	272536	20340	4892	5712	25704	—	8582	2948	33082
1896—1900	**154983**	**6720**	**34840**	**3165**	**35724**	**4281**	**1088**	**247162**	**1214363**	**97854**	**24719**	**27559**	**111619**	**45000**	**33861**	**15375**	**113565**
1901	31376			610	8129			54482	270998				26000		18581		

Kupferproduktion in fünfjährigen Perioden 1816—1900. (Metrische Tonnen.)

	Deutschland	Österr.-Ungarn	Frankreich	England	Rußland	Norwegen	Schweden	Spanien	Belgien	Chile	Vereinigte Staaten	Süd-Australien	Neu-Süd-Wales	Queensland	Japan	Italien	Canada	Summe
1816—20	—	—	830	35936	—	—	5000[3]	250[3]	—	7500[3]	—	—	—	—	—	—	—	—
1821—25	2333[1]	6119[1]	840	51856	16625	1985	5000[3]	500[3]	—	8750[3]	—	—	—	—	—	—	—	77383
1826—30	4218	11213	1134	61787	19330	1785	4000[3]	750[3]	—	15000[3]	—	—	—	—	—	—	—	119217
1831—35	4076	12340	675	72463	19720	1900	4000[3]	850[3]	—	25000[3]	—	—	—	—	—	—	—	141024
1836—40	5103	13090	490	76918	20605	3375	4500[3]	1000[3]	—	32500[3]	—	—	—	—	—	—	—	157581
1841—45	4883	14056	423	81475	23051	3125	5000[3]	1345[3]	—	35000[3]	—	—	—	—	—	—	—	168358
1846—50	7275	14489	3811	81938	26253	2725	8000[3]	1250[3]	4975	36734	2337	2707[4]	—	—	—	—	—	192503
1851—55	10684	13051	21685	75484	31005	2810	8000[3]	2500[3]	2319	37663	9398	6840	—	—	—	—	—	221439
1856—60	10475	11051	37911	80169	25970	2810	8641	5000[3]	—	44229	28245	13810	—	—	—	—	—	268311
1861—65	15418	12567	41576	74752	23693	2605	8655	17500[3]	—	82785	42164	24246	—	—	—	—	—	345961
1866—70	21214	12050	38565	47407	23975	2585	10018	25000[3]	—	124235	56490	30100	4334	—	—	—	—	395673
1871—75	29919	7590	46158	27180	18131	2668	5813	31458	—	143346	77724	34961	12534	329	—	—	—	437811
1876—80	49906	6868	28277	20588	17236	4046	4627	60012	—	189508	113278	21159	31958	5367	—	—	—	552830
1881—85	87089	6240	17566	15979	22353	3642	3854	166200	—	176347	265707	19267	32648	558	36872	2015	—	856337
1886—90	109110	6057	11714	5740	24606	1965	3398	287611	—	137418	477221	17929	19680	627	69125	24078	11412	1207691
1891—95	124383	6109[2]	25535	2710	27507	3959	2398	223584	—	95516	769171	20968	13002	87	97024	34483	18714	1465150
1896—1900	154983	6720	34840	8165	35724	4281	1088	247162	—	97854	1214363	24719	27559	—	111619	45000	33861	2171878

1) 1823—25. 2) inclus. Bosnien. 3) nach Schätzungen von J. H. Vogt ergänzt. 4) 1844—1850.

Bei der Produktionsübersicht der einzelnen Länder in den verschiedenen Perioden seit Anfang des 19. Jahrhunderts fällt auf: die starke beständige Abnahme der Produktion aus eigenen Erzen in England und Österreich-Ungarn; ersteres hatte 1848, letzteres 1851 den Höhepunkt erreicht, auch die Produktion von Schweden und Queensland fällt, ebenso von Chile, dafür treten mit rapid wachsenden Mengen auf die Vereinigten Staaten, Japan, Deutschland und Spanien. Die wichtigsten Kupferländer waren Schweden (Mitte des 17. Jahrh.), Rußland (Mitte des 18.), England (1. Hälfte des 19.), Chile (Mitte des 19.), Vereinigte Staaten (2. Hälfte des 19. Jahrh.). Die Weltproduktion zeigt eine langsame stetige Zunahme, welche jedoch in den letzten 20 Jahren ein etwas rascheres Tempo eingeschlagen hat.

J. H. Vogt[1]) gibt folgende Übersicht der jährlichen Kupferproduktion. Die Statistik dieser Länder ist fast ganz genau. Die Zahlen bedeuten das Mittel der vorhergehenden und folgenden Jahre.

	England	Chile	Rußland	Schweden	Norwegen	Spanien	Welt	Jährliche Produktion t
1625	500—1000	30	—	1500	0	—	17. Jahrh.	6000—7000
1650		50	—	2600	70	—	1700—1730	9000
1675		75	—	2300	240	—	1740—1750	11000
1700		100	3276	1500	310	—	1760—1770	15000
1710		100		1500	360	—	1780—1810	21000
1720		200		1200	370	—	1820	27500
1730	1050	250		1000	390	—	1830	35000
1740	1360	500	3000—4000	1000	475	—	1840	42500
1750	1780	750		950	550	—	1845	47500
1760	2850	1000		900	620	—	1850	57500
1770	5500	1000		1050	710	—	1855	75000
1780	7400	1000		1200	700	—	1860	90000
1790	8100	1000		1300	620	135	1865	100000
1800	7900	1250		950	500	144	1870	110000
1810	9600	1500		1000	320	50	1875	125000
1820	10925	1750	3500	1000	350	50	1880	155000
1830	15325	3000	3870	800	500	150	1885	230000
1840	16700	6500	4120	900	570	200	1890	280000
1850	19000	12340	6450	1600	580	500	1895	350000
1860	16500	34120	5200	1500	600	3500	1900	490000
1870	7400	44200	5050	1250	1400	8000	1901	520000
1880	3750	39580	3200	1090	2300	36900	1902	558000
1890	950	26650	5720	840	2000	52500		
1900	777	20340	7500	136	1200	53700		

1) Zeitschr. f. prakt. Geologie 1896, 90.

Belgien. 1843—56 Statistiques de la Belgique. Mines et minières. Liefert kein Kupfer mehr.

Chile. Von 1844 Ausfuhr nach Estadistica commercial de la Rep. de Chile. 1820—44 nach J. H. Vogt (A. Hermann, La Production de Oro, Plata i Cobre in Chile 1894). Mineral-Industry.

Vereinigte Staaten. Geological Survey. Mineral-Industry.

Süd-Australien. Min. Statist. of the United Kingdom. Mining Records of South-Australia.

Neu-Süd-Wales. Annual Report of the Departement of Mines.

Queensland. Mineral-Industry.

Japan. Min. Industry of Japan 1893. Resumé statistique de l'Empire du Japon.

Italien. Servizio Minerario.

Canada. Geological Survey of Canada.

Die stärksten Kupferproduzenten sind nachstehende Gruben und Gesellschaften, sie lieferten (in metr. Tonnen)

	1894	1898	1901
Anaconda, Montana	42410	48629	45832
Rio Tinto, Spanien	33000	34244	35916
Calumet u. Hecla, Michigan	27700	33218	37134
Boleo, Mexiko	10400	25587	10956
Boston u. Montana u. Butte Boston	26000	23804	26112
Mansfeld, Deutschland	14990	18334	19082
Tharsis, Spanien	11000	12192	7546
Copper Queen, Arizona	5700	10644	17902
Tamarak, Michigan	6900	7762	8100
Cape Co., Kapkolonie	5200	4735	4064
Quincy, Michigan	?	7359	9243

(Zusammengestellt nach Mertons Berichten und Mineral-Industry.)

Im ganzen haben geliefert:

Röros, Norwegen	1644—1897	75000 t	
Fahlun, Schweden	seit d. 13. Jhrh.	480000 „	
Mansfeld, Deutschland	1688—1897	637000 „	
Cornwallis	1771—1897	1068000 „	
Calumet u. Hecla } am Obern See	1867—97	550000 „	
Andre Gruben } (Michigan)	1845—97	440000 „	
Anaconda in Montana	1879—97	470000 „	
Rio Tinto	seit Mitte dieses Jahrh. ca.	1000000 „	(im Kies)
	1879—97	480000 „	

(Teilweise nach J. H. Vogt, Concentrat. der Metallg. etc., Zeitschr. f. prakt. Geologie 1898, 379.)

Tafel III.

1850 1855 1890 1895 1900

ilo-
nnen

260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

— Verein. Staaten.

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

Die Tafel III zeigt graphisch die Entwickelung der Kupferproduktion in den Haupt-Kupfer-Ländern.

Die in den großen Tabellen angegebenen Kupfermengen sind die im Lande durch Verhüttung aus eigenen und fremden Erzen erzeugten Mengen. Die Firma Henry R. Merton u. Co., London, gibt nun jährlich Tabellen heraus über die Bergwerksproduktion der einzelnen Länder, wodurch das Bild ein etwas anderes wird. Nachstehend folgen die Angaben für die Jahre 1898 und 1901 in metr. Tonnen umgerechnet.

		1898	1901
Algier		51	—
Argentinien		127	792
Australien		18288	31469
Österreich		1128	1031
Ungarn		437	325
Bolivia:	Coro-Coro	2083	2032
Canada		8196	19100
Chile		25248	30480
Kapland:	Cape Co.	4735	4064
	Namaqua	2439	2439
England		559	610
Deutschland:	Mansfeld	18334	19080
	Andere deutsche Werke	2073	2987
Italien		3490	3048
Japan		25578	27915
Mexiko:	Boleo	9587	10968
	Andere Werke	6332	13208
Neufundland		2134	2032
Norwegen		3673	3429
Peru		3089	9672
Rußland		6096	8128
Schweden		488	457
Spanien Portugal	Rio Tinto	34244	35916
	Tharsis	12192	7546
	Andere Werke	7641	11019
Vereinigte Staaten	Calumet u. Hecla	33218[1]	37134[1]
	Andere Lake-Werke	30543	27712
	Anaconda	48629	45832
	Andere Montana-Werke	50330	61210
	Arizona	49133	57120
	Andere Staaten	18339	39940
	Summe	428406	520325

1) Mineral-Industry.

Kupferpreise für 1000 kg in Mark.

	Garkupfer Meraker Norwegen	Mansfelder Raffinad	Englisches Kupfer London	Röros-Kupfer Schweden	Chili Bars London	Lake-Kupfer New-York
1718—20	1792,8	—	—	—	—	—
1721—25	1223,2	—	—	—	—	—
1726	2899,8	—	—	—	—	—
1738—40	2792,8	—	—	—	—	—
1741—45	1680,8	—	—	—	—	—
1746—50	1613,6	—	—	—	—	—
1751—55	1712,2	—	—	—	—	—
1756—60	1662,9	—	—	—	—	—
1761—65	1748	—	—	—	—	—
1766—70	1734,6	—	—	—	—	—
1771—75	1631,5	—	1486	—	—	—
1776—80	1622,6	—	1528	—	—	—
1781—85	1685,3	1550	1640	—	—	—
1786—90	1658,4	1390	1620	—	—	—
1791—95	1685,3	1360[4])	2050	—	—	—
1796—1800	1642,7	1580	2540	—	—	—
1801—05	1636	1800	3104	—	—	—
1806—10	1636	2700[5])	3396	—	—	—
1811—15	11084,3[1])	2500	2700	—	—	—
1816—20	2170,7	2000	2380	—	—	—
1821—25	2496[2])	1850[6])	2040	—	—	—
1826—30	2271,6[3])	1820	2100	—	—	—
1831—35	2019,2	1880	1872	2016	—	—
1836—40	1828,5	1900	1902	1832	—	—
1841—45	1660,3	1800[7])	1772	1657,6	—	—
1846—50	1671,5	1720[8])	1754	1668,8	1626,2	—
1851—55	2030,4	1910[9])	2208,6	2027,2	2020	—
1856—60	2041,8	2220[10])	2264,6	2038,4	2056	1862,3
1861—65	1750	1930	1939,4	1747,2	1742,8	3002[11])
1866—70	1486,4	1620	1554	1467,2	1429,2	2195,2
1871—75	1688,3	1780	1762,8	1724,8	1634	2298,8
1876—80	1363	1450	1429,4	1360,8	1313	1646,4
1881—85	1164,8	1320	1248,8	1170,4	1156,4	1368,7
1886—90	1205,1	1195	1132,4	1204	1084	1136,7
1891—95	940,8	1035	959,8	915	895,2	976,4
1895—1900	—	1295	1264,6	—	1164	1205,6

Preise von Meraker Kupfer und Röroskupfer umgerechnet nach J. H. Vogt, „Kobberets Historie“. Christiania 1895.

Mansfelder Kupfer nach „Der Kupferschieferbergbau u. Hüttenbetrieb“ 1881. 1879—1900 nach $^1/_4$ Jahreshefte z. Stat. d. Deutschen Reiches.

Englisches Kupfer 1771—82 nach Hunt, British Mining, 1782—1845 nach Princes Price Current in Took u. Newmarch, Geschichte der Preise, 1846—95 nach $^1/_4$ Jahreshefte z. Stat. d. Deutschen Reiches. (Offiz. Standard-Angaben nach Hunt, 1772—1881, sind viel höher.)

Chili Bar-Kupfer nach $^1/_4$ Jahreshefte z. Stat. d. Deutschen Reiches.

Lake-Kupfer nach Mineral-Industry.

1) 1812—13: 4482 ℳ, 1814—15: 22411 ℳ. 2) 1821—22. 3) 1828 bis 1830. 4) 1791 Min. 1300. 5) 1808 Max. 2790. 6) 1825 Min. 1740. 7) 1845 Min. 1670. 8) 1846 Min. 1675. 9) 1851 Min. 1690. 10) 1856/57 Max. 2350. 11) 1864 Max. 10929.7.

mm.

Mk.	1870	1900	01

2400

2200

2000

1800

1600

1400

1200

1000

800

600

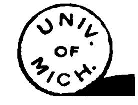
400

200

— Lake Copper

— Mansfelder Raffinad

— Chili Bars



Die Preisbewegung des Kupfers in Einzeljahren seit 1860 zeigt die folgende Tabelle und die graphische Aufzeichnung auf Tafel IV.

Preise in Mark für 1000 kg.

	Mansfelder Kupfer in Berlin	Lake-Kupfer in New-York	Chili Bars in London	Tough Cake in London
	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
1860	—	1962	1907	2108
61	—	1686	1787	1988
62	—	2270	1747	1947
63	—	2898	1727	1887
64	—	4959	1787	2028
65	—	3196	1666	1847
66	—	2799	1626	1767
67	—	2215	1425	1566
68	—	2083	1405	1526
69	—	2061	1385	1506
70	—	1818	1305	1405
1871	—	1995	1385	1506
72	—	2909	1867	1927
73	—	2557	1686	1847
74	1674	2050	1586	1767
75	1715	1984	1646	1767
76	1580	1851	1526	1646
77	1450	1642	1365	1506
78	1349	1455	1245	1345
79	1334	1510	1145	1285
80	1491	1774	1235	1365
1881	1406	1631	1227	1345
82	1468	1609	1309	1425
83	1413	1399	1238	1345
84	1256	1223	1061	1185
85	1065	981	857	944
86	934	970	787	883
87	955	992	906	944
88	1601	1124	1605	1566
89	1185	1212	979	1084
90	1298	1389	1068	1185
1891	1195	1135	1013	1104
92	1074	1014	899	964
93	1016	948	861	944
94	903	838	794	863
95	988	948	846	924
96	1059	937	923	1032
97	1072	998	978	1052
98	1140	1058	1020	1111
99	1604	1567	1450	1559
1900	1602	1468	1449	1473
1901	1549	1471	1318	1139
02	1154	—	—	—

Die Unterschiede im Preise beruhen zum Teil auf der Qualität (Lake-Kupfer ist äußerst rein und jetzt teurer wie Elektrolytkupfer, andererseits enthält Chile-Kupfer bis 2 % Unreinigkeiten), zum Teil auf lokalen Verhältnissen. Die Preisschwankungen sind hauptsächlich das Resultat von Börsenspekulationen.

Blei.

Geschichtliches.

Das Blei zählt zu denjenigen Metallen, welche in den frühesten Zeiten bekannt waren. Die Kenntnis des Bleies reicht so weit zurück, als schriftliche Denkmäler überhaupt Kunde geben. Ägypter, Inder und Hebräer kannten das Blei. In gediegenem Zustande kommt Blei sehr selten vor, dagegen ist der Bleiglanz, das Hauptbleierz, weit verbreitet; derselbe hat so auffällige Eigenschaften und gestattet eine so leichte Gewinnung des Metalles, daß uns die Bekanntschaft der Alten mit dem Blei weniger überraschend ist, als diejenige mit anderen Metallen. Tributlisten und Beuteverzeichnisse von Thutmes III. (um 1500 v. Chr.) geben an, daß von phönizischen Völkerschaften Blei erbeutet und abgeliefert wurde. Im Tempel Ramses III. (1250 v. Chr.) zu Medinet Aba sieht man Bleiziegel dargestellt, welche nach Lepsius nur ca. 18 kg gewogen hätten. Die Menge des aufgeführten Bleies beträgt nur 196 kg, was auffällig wenig ist; demnach scheint die Verwendung eine sehr beschränkte gewesen zu sein. Bei den alten Indern ist Blei in der Altharvaveda erwähnt; sie benutzten Blei für Amulette, Gewichte zum Spannen der Fäden beim Weben, zum Reinigen des Silbers, zur Herstellung von Mennige, welche zum Bemalen der Stirnen verheirateter Frauen diente. In der Bibel wird Blei ebenfalls öfter genannt. Schon bei der Eroberung Kanaans (ca. 2000 v. Chr.) erbeuteten die Israeliten von den Midianitern unter anderen Metallen auch Blei (4. Moses 31, 22). Moses (2. Moses 15, 10) sagt nach dem Untergang des ägyptischen Heeres: „sie sanken unter, wie Blei, in den mächtigen Wassern“. Jeremias läßt uns nach einer Angabe vermuten, daß er die Reinigung der Edelmetalle durch Zusammenschmelzen mit Blei wohl gekannt habe. Die Israeliten erhielten das Blei als Handelsartikel von den Phöniziern, welche dasselbe im Austausch gegen Kupfer aus Britannien brachten (Hesekiel 27, 12, Hiob 19, 24, Ezechiel 22, 20). Kleinasiatische Völker verwandten, wie Herodot mitteilt, Blei beim Brückenbau zur Befestigung von Eisen- und Bronzeklammern in den Quadern; diese Angabe wurde durch Ausgrabungen Layards in Niniveh und Babylon, und Vaux' in Persepolis bestätigt. Die Griechen gewannen Blei auf der Insel Rhodus, Cypern und namentlich in Laurion. Diese Gruben, deren erste Ausbeutung bis auf den sagenhaften Kekrops zurückgeführt wird, waren in Betrieb zur Zeit des Pisistratus (ca. 550 v. Chr.),

wenn auch nur schwach. In der Blütezeit Athens waren 20000 Sklaven hier beschäftigt; im 1. Jahrhundert erlag der Bergbau.[1]) Die Römer haben später einen Teil der alten Schlacken noch einmal verschmolzen, z. B. diejenigen von Kyprianka, welche jetzt nur noch $5^1/_2$ % Blei enthalten, während die ursprünglichen Schlacken 6 bis 12 % Blei und 3 g Silber in 100 kg enthielten. Von diesen Schlacken finden sich noch $1^1/_2$—2 Mill. Tonnen vor, Waschabfälle (mit $1^1/_2$—18 %) 109 Mill. Tonnen und stehengelassene Grubenpfeiler 39 Mill. Tonnen. Beachtung fanden diese Schlackenhalden 1834—37 durch den Hinweis Fiedlers und 1836 durch Russeger; die griechische Regierung ging damals nicht auf die von jenen gemachten Vorschläge ein. Erst 1865 errichtete eine griechisch-französische Gesellschaft Hütten bei Ergasteria, welche die Halden aufarbeiten. Die Alten sollen in der 300jährigen Betriebsperiode nach Cordella 2100000 t Blei und 4800000 kg Silber gewonnen haben.[2])

Die Römer bezogen Blei aus Spanien, Gallien, England und betrieben Bleigruben in Sardinien. In Deutschland hatten sie Bleibergwerke an der Lahn, Sieg und in der Eifel. Als die Römer nach Spanien kamen, trieben die Karthager schon lebhaften Silberbergbau hier, z. B. bei Constantine. In dem reichen Bleibezirk Linares (Spanien) hatten sogar die Phönizier schon Bleibergbau betrieben, nach ihnen die Karthager, so namentlich bei Castulo, südlich von Linares. Nördlich von Linares liegen, Schächte, welche heute noch den Namen „Pozos de Anibal" führen. Die Römer bauten hier weiter, wie später gefundene römische Münzen und Lampen beweisen. Zur Zeit des Titus waren 40000 Menschen bei den Bleibergwerken in Spanien tätig. Bei Barcelona, Rio Tinto, Almeria fand man alte römische Kuchen von Glätte, Halden mit Bleischlacken und Schmelzöfen. In Nordspanien fand man zwei römische Bleiblöcke, wovon der eine 0,368 %, der andere 0,023 % Silber enthielt. Die Entsilberung war also sehr mangelhaft. Römische Schlacken in Spanien, welche 1850 verschmolzen wurden, enthielten noch 10—15 % Blei, andere aus der Sierra Morena 9—25 % Blei. Dem römischen Staate brachten die santarischen Bleigruben der Provinz Baetica jährlich 174000 ℳ Pacht, später 222000 ℳ, die atonischen Gruben derselben Provinz 8701000 ℳ. In Gallien gab es viele Bleibergwerke bei Evreux, Lillebonne und

1) K. B. Hofmann, Blei bei den Völkern des Altertums. 1885.

2) Vergleiche „Silber".

Châlon. Man fand hier Blöcke feinen Bleies mit dem Namen der Kaiser Nero, Hadrian, Septimus Severus aus kaiserlichen Hütten. Die Gewichte betrugen 43,5 und 70,9 kg. Die Bleischlacken von Arles (Pyrenäen) hielten noch 10—15 % Blei. In England trieben die Römer ebenfalls eifrig Bleibergbau, obwohl hier offenbar schon vor der römischen Invasion unter Cäsar von den alten Britten auf Blei und Silber gebaut wurde. Römische Gruben befanden sich in Somersetshire, Derbyshire, Shropshire, Cumberland und Nord-Humberland. Bei Charterhouse in Somersetshire lagen ungeheure Mengen römischer Schlacke, welche noch 20—25 % Blei enthielt. Die römischen Hüttenleute haben also nur $^2/_3$—$^3/_4$ des Bleies ausgebracht. Die Schmelzhütten von Bristol haben 1871—81 aus römischen Halden von Mendips ca. 9000 t Blei erschmolzen. Es wurden Bleiblöcke gefunden mit den Namen von Britannicus (44—48), Claudius (49), Nero, Vespasian, Domitian, Hadrian, Antonius und Verus, Antonius Pius, also vom Jahre 44—169. Ein 1783 in Hampshire aufgefundener Block trug auf der Seite die Aufschrift „Ex Argent" als Bezeichnung für entsilbertes Handelsprodukt. An der Sieg, an der Lahn (Ems), bei Braubach (Rhein), am Tranzberg bei Call trieben die Römer in Deutschland Bleibergbau; an letzterem Platze wurden Schlackenhalden, römische Ziegel und Münzen von Claudius Gothicus gefunden.

Die altägyptische Bezeichnung für Blei ist taht, die altindische mulva, die Griechen bezeichneten das Blei mit *μόλυβος* oder *μόλυβδος*, die Römer als plumbum nigrum.

Über die Verwendung des Bleies bei den Alten wissen wir, daß sie eiserne Klammern damit eingossen (Mausoleum zu Halikarnaß, Hafen Piräus bei Athen), daß sie es benutzten zu Reifen für Weinfässer (Cato), als Draht zum Festhalten der Haarlocken (Schliemanns Ausgrabungen), als Senkblei, als Schleuderblei (Xenophons Anabasis. Balearische Schleuderer). Die Griechen verwendeten Blei zu Gewichten, die mit einem Stempel versehen wurden. In Rom verbrauchte man sehr viel Blei für Wasserleitungsrohre, von denen die schwächsten 2,2 cm, die stärksten 22,8 cm Durchmesser hatten. Zu gießen vermochte man aus Blei nur kleinere Gegenstände; häufig trifft man 10 cm hohe Frauenfigürchen aus Blei an. Schliemann hat in Mykenä einen hohlgegossenen Hirsch aus Blei ausgegraben. Größere Werke aus Blei hat man erst im vorigen Jahrhundert gegossen, z. B. die Donnersche Brunnenfigur in Wien. Bleitäfelchen dienten als Schreibmaterial, sowohl in Griechenland, wie in Rom.

Hier benutzte man auch Bleitäfelchen mit dem Siegelringabdruck als Visitenkarte. Die uns erhaltenen Tesserae (Bleimarken) sind außerordentlich zahlreich. Numidische Könige schlugen bleierne Münzen. Ebenso ist ein Fund von Bleimünzen aus der Umgebung von Lyon bekannt. Scheinbar reinigte man Kupfer durch Zusammenschmelzen mit Blei. Jedenfalls ist bekannt, daß Blei bei den Ägyptern (Agatharchides) und zu Cyrus' Zeiten (599 v. Chr.) (Théognis) zur Reinigung des Goldes verwandt wurde. Die Münzen der römischen Republik bis Augustus enthalten 4—29 % Blei. In der Kaiserzeit beginnt der absichtliche Bleizusatz mit Marc Aurel (160—180) und hört mit den Byzantinern (ca. 400 n. Chr.) wieder auf. Ägyptische Bronzen sind reich an Blei.

In Athen kostete das Handelstalent (36 kg) 2 Drachmen, d. i. 1 kg 4,4 Pf. Pithokles gab den Athenern damals den Rat, den Bleiverkauf in Staatsregie zu nehmen. Nach einer Baurechnung vom Tempel der Athene Polias kostete in jener Zeit das Talent 5 Drachmen, d. i. 1 kg 11 Pf. In Rom zur Zeit des Plinius 1 röm. Pfund 7 Denar, d. i. 1 kg 9 Pf. (Plin. 34, 17). Plinius (Nat. hist. 34, 16 u. 17, 49) unterscheidet 2 Arten Blei: cuius duo genera, nigrum atque candidum. Unter dem „weißen" Blei ist unser Zinn, unter dem „schwarzen" Blei unser gewöhnliches Blei zu verstehen. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidam aliud ex se parit, aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur (34, 16. 47), d. h.: Man erhält Blei aus dem Erz, welches ihm eigen ist und welches kein anderes Metall enthält, oder man findet es mit Silber vermischt und verschafft es sich durch Schmelzung eines Erzes, welches diese beiden Metalle zugleich in sich enthält. Plinius kennt also Bleiglanz, und zwar silberhaltigen und silberfreien, d. h. die Silbermenge war im letzteren Falle wegen ihrer Geringfügigkeit damals nicht mehr zu gewinnen. Er sagt weiter: „Das schwarze Blei wird mit großer Mühe in Hispanien und Gallien gegraben, aber in Britannien ist es in der obersten Erdrinde so reichlich vorhanden, daß sich von selbst das Verbot ergibt, nicht über ein gewisses Quantum zu graben. Galläcien hat kein Blei, obgleich das nahe Cantabrien (Asturien und Biskaya) nur Blei und zwar in großer Menge erzeugt." Plinius unterscheidet mehrere Bleisorten: das plumbum Ovetanum (Ovetum in Asturien), Caprariense (Insel Capraria) und Oleastrense (Oleastrum in Baetica) (Nat. hist. 34, 17. 49). Die erwähnten drei Bleisorten unterscheiden sich nach seiner Ansicht nicht, „wenn nur die Schlacken gehörig herausgeschmolzen sind".

Über Gewinnung und die verschiedenen Produkte des Bleies ist er sich offenbar nicht ganz klar,[1]) er wirft molybdaena, galena und lythargyros durcheinander: „molybdaena, quam alio loco galena appellavimus“ ist ein Silber und Blei führendes Erz: vena argenti plumbique communis (34,18. 53); die molybdena hänge auch in Silberöfen an und diese bezeichne man als „metallica“. Hier ist also Bleiglätte gemeint. Bei Dioscorides ist molybdaena der mit Bleiglätte durchsetzte Mergelherd. Wie bei Silber auseinandergesetzt, unterschied man mehrere Sorten Bleiglätte: Chrystitis, Argyritis und Molybditis. Die Mennige, das rote Bleioxyd, wurde zu Plinius' Zeiten schon hergestellt, bei den alten Schriftstellern wird aber minium (Mennige) häufig mit Zinnober (Cinnabaris) verwechselt (vgl. Quecksilber), jedenfalls wurde es wenig gebraucht, vielleicht hauptsächlich zur Verfälschung des Zinnobers. Ebenso alt ist die Kenntnis des Bleiweißes; schon im 4. Jahrhundert v. Chr. gibt Theophrast in seiner Schrift *περὶ λίθων* die Zubereitung des Bleiweißes an; man setzte Blei der Einwirkung von Essig aus und kratzte die entstandene Substanz ab. Dieses *ψιμύθιον*, psimythium, cerussa und seine Herstellungsweise kennen auch Dioscorides, Plinius, Vitruv.

Nach der Völkerwanderung waren es jedenfalls die spanischen Bleibergwerke, welche zuerst wieder lebhafter betrieben wurden, und zwar scheinen die Araber den Bergbau wieder aufgenommen zu haben. Der reiche Bleibezirk Linares liefert nach Perioden wechselnder Produktion noch heute eine große Menge Blei. Die von Karthagern und Römern betriebenen Gruben von Cartagena wurden erst in den 40er Jahren dieses Jahrhunderts wieder aufgenommen und lieferten beträchtliche Mengen.

In Deutschland wurden zunächst wohl nur Gruben wieder eröffnet, welche schon von den Römern betrieben worden waren, so z. B. Markirch im Elsaß 635; gegen 1028 im Münster-, Schönau-, Todtenauer-, Oberrieder- und Salzburger Tale und bei Hofsgrund im Schwarzwalde, zu Ems und Holzappel an der Lahn 1158, zu Bleialf in der Eifel im 11. Jahrhundert, zu Mechernich, Stolberg und Bensberg im 13. Jahrhundert.[2]) Dagegen ist der Harzer Bergbau nicht von den Römern, sondern von Franken eröffnet worden 968. Die Gruben im Elsaß und Schwarzwald werden nicht mehr betrieben.

1) Bei Plinius, der kein Fachmann war, ist die Bleigewinnung unter das Zinn geraten.

2) Blömecke, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1889.

1301 wurde bei Wülfrat im Bergischen eine sehr reiche Blei- und Silbergrube entdeckt.[1]) Die Bleisilberbergwerke von Wildberg und Heidberg bei Eckenhagen kommen schon 1167 in Urkunden vor. 1390 werden die Silbergruben am Bylsberge erwähnt. Auf dem Gebiet des Stiftes Minden wurden 1189 Blei-Silbergruben entdeckt. 1429 wurde die Bleihütte zu Call an die Abtei Steinfeld verschenkt. Der bergmännische Betrieb des Bleiberges von Commern (Commern, Mechernich) datiert von 1583.

In Schlesien[2]) geht der Bergbau auf Bleierze bei Beuthen und Scharley bis 1230 zurück, derselbe kam im 16. Jahrhundert zum Erliegen. Bei Altenberg in Niederschlesien fand alter Bergbau auf arsenhaltige Bleierze statt, dessen Blütezeit in die Mitte des 13. Jahrhunderts fällt; diese Bergstadt schickte 1241 500 Knappen zur Mongolenschlacht. Der Bleierzbergbau bei Tarnowitz wurde 1526 eröffnet, erlag 1754, wurde durch Friedrich II. 1783 wieder belebt, welcher 1786 die Friedrichshütte errichten ließ. — Über die Eröffnung der verschiedenen Blei-Silbergruben in Sachsen und Böhmen sind bei „Silber" ausführliche Angaben gemacht. Der Freiberger Bergbau kam erst in Aufschwung, nachdem sächsische Bergleute vom Rammelsberg infolge der Harzer Fehden 1181 dahin ausgewandert waren. Von hier aus wurde durch Bergleute in Ungarn der Bergbau bei Schemnitz und Kremnitz aufgemacht. In Böhmen war Blei-Silberbergbau bei Pržibram seit 753, in Mähren bei Iglau jedenfalls seit derselben Zeit im Gange.

In den Gräbern von Hallstatt fand sich Blei in Form von Stäbchen oder Draht, als Rand an Kesseln und Eimern aus Bronze. Ferner wurden in dem Grabhügelfelde von Frögg bei Velden am Wörthersee eine Menge Figürchen aus Blei gefunden. Das Blei dürfte von Bleiberg, Rossegg oder Gurina im Gailtale stammen. Demnach wäre in den Alpen[3]) schon im 1. Jahrtausend v. Chr. Bleibergbau betrieben worden.

Über ein eigenartiges Bleivorkommen im sächsischen Erzgebirge berichtet Petrus Albinus (Meyßnische Bergchronik 1589): „Im Jar 1551 hat man zu Freyberg auff der 2. massen nach der hohen Birken / darauff zur selben zeit kauffleuthe von Augspurg gebawet / ein Stuff gediegens Bleyes in die 6 Centner schwer verschremet / vnd gantz heraus gezogen / welches Fabricius gesehen."

1) Hocker, Großindustrie Rheinlands und Westfalens. 1867.
2) Serlo, Gesch. d. schles. Bergbaues.
3) M. Much, Prähist. Bergbau in d. Alpen, Z. d. Deutsch-Österr. Alp.-V. 1902.

Länder, welche erst im 19. Jahrhundert als Bleiproduzenten auftreten, sind Frankreich, die Vereinigten Staaten, Belgien und in letzter Zeit Neu-Süd-Wales. Frankreich gewinnt Blei ungefähr seit 1815, Belgien seit 1840. In Nordamerika wurden Bleigruben schon 1791 in Westvirginien bearbeitet; von 1810 liefern die reichen Gruben in Ober-Louisiana und am Mississippi Blei, zunächst nur ca. 200 t. 1863 wurden in Utah die ersten silberhaltigen Bleierze aufgefunden, 1863 in Nevada; von wesentlichem Einfluß auf die Bleiproduktion und die spätere Entwickelung des Bleihüttenwesens in den Vereinigten Staaten war die Auffindung der bedeutenden Blei-Silberlager zu Eureka in Nevada 1869. 1874 wurde dann das silberhaltige Bleikarbonat von Leadville entdeckt (Colorado), mit dessen Verschiffung 1876 begonnen wurde. 1885 wurden die Bleierzlager von Coeur d'Alène in Idaho bekannt.

In Mexiko wurden die silberhaltigen Bleierze der Sierra Mojada, Coahuila, 1878 aufgefunden, die industrielle Blei-Silberschmelzerei begann erst 1890.

In Australien entdeckte man 1893 in Neu-Süd-Wales die berühmte Broken Hill-Grube, dieselbe lieferte 1888 schon über 18000 t Blei, 1893 fast 60000 t; später jedoch wieder weniger.

Auch Canada liefert seit ca. zehn Jahren beständig wachsende Mengen. In Griechenland werden seit 1865 die Schlackenhalden der Alten in Laurion mit modernen Mitteln aufgearbeitet und liefern jährlich ca. 15—20000 t Blei.

In Rußland wurden 446—449 im Kaukasus zu Sadon silberhaltige Bleierze gewonnen.

In Japan soll Bleibergbau seit Mitte des 8. Jahrhunderts betrieben werden.

Über die Handelsbleisorten im 16. Jahrhundert gibt eine Bemerkung von Mathesius (Bergpostille 1578) Aufschluß. Er sagt: Das Blei „hat seine eigene stöcke / wie zu Goslar / da der gantze Ramelsberg zubreiten plick fast halb bley ist / der centner helt inn acht lot silber / man kan es aber nit gar herauß bringen / drumb man Goslarbley lieber hat denn Englisch vnd Polnisch. Villacher bley sol gar kein silber halten / darumb da man scharpff vnd gewiß proben machen wil / brauchet man villacher / (d. h. man benutzte es als Probierblei). Das bley vom Tantzplatz oder Tantzfleck in der Pfaltz/ ist das geschmeidigste vnd weichste." Im 15. Jahrhundert war Blei aus dem Rheinlande als Probierblei besonders geschätzt. In zwei Münzurkunden von 1458 wird bei der Verpflichtung des Münzmeisters

angegeben: „Er sol auch zu der prop Cölnisch ply, so er das gehaben mag, nemen.“

Vorkommen der Bleierze.

Für die Gewinnung des Bleies kommt hauptsächlich nur der Bleiglanz, PbS, eine Verbindung von 86,6% Blei mit 13,4% Schwefel, in Betracht. Der Bleiglanz krystallisiert in Würfeln, hat eine graue Farbe und starken Metallglanz. Er findet sich auf Gängen in krystallinischen und paläozoischen Schiefern und in Bergkalk, auch in Stöcken, Lagern, Nestern in Kalkstein, Dolomit und Sandstein. Im ersteren Falle bricht er mit Silber- und Kupfererzen, Eisenkies, Arsenkies und Zinkblende, im andern Falle mit Eisen- und Braunsteinen und Galmei. Aller Bleiglanz enthält Silber, selten jedoch mehr wie 1%, meist zwischen 0,01—0,1% (Mechernich, Oberharz); als Verunreinigungen treten auf Kupfer, Eisen, Zink, Antimon usw. Der Bleiglanz ist sehr weit verbreitet; in Deutschland finden sich mehrere bedeutende Fundstätten. Im sächsischen Erzgebirge brechen in der Umgegend von Freiberg Bleiglanz und Schwefelmetalle auf Gängen im Gneis; am Oberharz kommt Bleiglanz auf Gängen im Tonschiefer vor bei Clausthal, Altenau, Lautenthal u. a., dagegen findet er sich am Unterharz in dem Erzstocke des Rammelsberges bei Goslar im Grauwackenschiefer gemengt mit Eisenkies, Zinkblende und Kupfersulfureten. In Oberschlesien tritt Bleiglanz teils auf Galmeilagerstätten auf, teils eingesprengt im Muschelkalk; große Lager finden sich bei Tarnowitz und Beuthen. Bei Ems, Holzappel, Dillenburg kommt der Bleiglanz auf Gängen im Schiefergebirge, im Siegerlande im Stahlberge bei Müsen vor. Ein eigentümliches Vorkommen des Bleiglanzes ist dasjenige von Commern und Mechernich, wo er fein eingesprengt in lockerem bunten Sandstein das sog. Knottenerz bildet, welches zwar nur 1¾% Blei enthält, aber in sehr großen Mengen vorkommt. Zu Stolberg bei Aachen tritt Bleiglanz mit Galmei im Devon auf. Von untergeordneter Bedeutung sind die Vorkommen im Mosel- und Rheintal, in Thüringen, Nassau, Westfalen, Baden, Württemberg und Bayern. — In Belgien setzt Bleiglanz in Gängen des Steinkohlengebirges auf. Österreich-Ungarn hat Bleierze in Böhmen (Pržibram), Mähren, an vielen Punkten der Alpen und in den Karpathen, besonders bei Bleiberg in Kärnten. Frankreich besitzt nur wenige Bleierze in der Bretagne, Ardennen, Pyrenäen und in Algier. Spanien zeichnet sich auch heute noch durch Bleireichtum aus; es wird jedoch nur an wenigen Punkten Bergbau getrieben,

hauptsächlich in den Provinzen Andalusien, Granada, Murcia, in Guipuzcoa usw. Italien hat Bleiglanze in den südlichen Kalkalpen, in Savoyen, Toskana, auf Sicilien und Sardinien. England besitzt Bleiglanzgruben in Cornwall, Devonshire, Leicestershire, Derbyshire, Yorkshire und Cumberland. In Rußland findet sich Bleiglanz am Altai, am Ural, in Finnland. Bergbau findet noch statt in Norwegen, Schweden und Griechenland. Durch ganz besonderen Bleiglanzreichtum zeichnen sich die Vereinigten Staaten aus. Bedeutende Erzlager finden sich in Missouri, Illinois, Iowa, Wisconsin, Pennsylvanien im Übergangskalk und im eisenschüssigen Lehm; ganz besonders ergiebige Vorkommen sind die der westlichen Staaten Utah, Nevada, Colorado. In Mexiko zeichnen sich die Distrikte Zacatecas, Zimapan, Mazapil und Los Angeles durch das Vorhandensein reicher Bleiglanzlager aus. Eine bemerkenswerte Bleiglanzlagerstätte ist diejenige von Broken Hill in Neu-Süd-Wales (Australien).

Von oxydischen Erzen kommt für die hüttenmännische Gewinnung nur in Betracht das Weißbleierz oder Cerussit, $PbCO_3$, mit 77,52 % Blei, welches sich als Zersetzungsprodukt des Bleiglanzes gewöhnlich aus Ausgehenden der Lagerstätten findet. Von Wichtigkeit ist das Weißbleierz in den Distrikten von Cartagena und Linares (Spanien), in Laurion (Griechenland), am Altai, in Leadville (Colorado) und besonders in Broken Hill. Von untergeordneter Bedeutung sind das Bleivitriolerz, $PbSO_4$, und das Grün- und Braunbleierz und der Mimetesit.

Außer den Bleierzen liefern eine Reihe Hüttenerzeugnisse Material für die Bleigewinnung: Glätte, Herd vom Silbertreiben, Bleischlacken, Abstriche und Raffinierkrätzen, bleihaltige Steine, Muffelrückstände usw.

Gewinnung des Bleies.

Die Bleigewinnung findet nur auf trocknem Wege durch Schmelzen statt. Zur Abscheidung des Bleies aus dem Bleiglanz stehen drei Wege offen: Entweder man röstet den Bleiglanz nur soweit ab, daß sich ein Gemenge von Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat bildet, bei höherer Temperatur findet eine Umsetzung zwischen ersterem und den beiden anderen statt, man erhält Blei und schweflige Säure. Oder man röstet den Bleiglanz vollständig ab und reduziert das Röstgut (Bleioxyd mit etwas Sulfat) mit Kohle. Oder man zerlegt das Schwefelblei in der Hitze mit Eisen, wobei sich Blei ausscheidet und eine Schwefeleisen-Schwefelbleiverbindung, der „Bleistein“, bildet. Die erste Art der Zerlegung bezeichnet man als

Röst- und Reaktionsarbeit; die andere als Röst- und Reduktionsarbeit und die dritte als Niederschlagsarbeit. Oft finden auch die Methoden kombiniert Anwendung. Das so gewonnene Blei enthält vor allen Dingen das Silber der Erze, aber auch andere Verunreinigungen, und wird als „Werkblei" bezeichnet. Die Trennung des Bleies vom Silber ist bei letzterem Metalle besprochen.. Durch Raffination werden die anderen Verunreinigungen entfernt und dann erst gilt das Produkt als „Kaufblei".

In welcher Weise zuerst Blei gewonnen worden sein mag, darüber fehlen uns Nachrichten, da aber schon bei einer teilweisen Röstung, durch Reaktion des zersetzten und unzersetzten Anteils aufeinander, Blei erhalten wird, so waren nicht einmal besondere Schmelzvorrichtungen nötig, um metallisches Blei zu erzeugen. Agricola beschreibt in seinem Buche „de re metallica. 1545" ein Verfahren um Blei zu gewinnen, welches damals noch bei den Westfalen gebräuchlich gewesen sein soll: Sie schütteten an der Windseite eines Bergabhanges einen Haufen Kohlen auf, bedeckten ihn mit einer dicken Strohschicht und legten reiche Bleierze auf; dann zündeten sie an, das Blei floß durch die glühenden Kohlen ab. Um die Massen vom Bleistein zu reinigen, oder vielmehr von unzersetztem Bleiglanz, zerschlugen sie dieselben und schmolzen sie in einer mit Reisig angefüllten Grube ein. Sicherlich ist die älteste Art der Bleigewinnung nicht sehr abweichend hiervon gewesen. Von den alten Japanern wissen wir, daß sie seit dem 8. Jahrhundert zur Schmelzung der Erze eine Art Universalofen benutzten, bestehend aus einem im Boden ausgehöhlten Loche, welches mit Kohlenpulver und Ton ausgestampft wurde und als Herd diente. Das Schmelzen wurde mit Blasebälgen betrieben. Die Indianer von Peru benutzten kleine tragbare Öfchen, die sie mit natürlichem Winde betrieben, indem sie dieselben an der Windseite eines Berges aufstellten.[1]) Diese rohen ursprünglichen Verfahren bringen bedeutende Metallverluste mit sich, haben geringe Durchsatzquanta und hohen Brennmaterialverbrauch. Über die bei den Griechen und Römern üblichen Methoden berichten die alten Schriftsteller nur mangelhaft. Da Blei bei den Griechen und Kleinasiaten nur sehr niedrigen Wert hatte und wenig Verwendung fand, so ist Blei mehr als Nebenprodukt der Silbergewinnung erhalten und betrachtet worden. Die Methoden sind also auch jedenfalls dieselben gewesen, wie sie bei der Silbergewinnung angegeben

1) Alonso Barba 1640.

werden. Man verschmolz im 3. Jahrhundert vor Christus in Laurion[1] den mangelhaft aufbereiteten silberhaltigen Bleiglanz bereits in $1^1/_2$ Mann hohen flaschenförmigen Rundöfen von 1 m Durchmesser; als Brennstoff dienten Holzkohlen und grünes Holz, die durch eine obere Öffnung in den Ofen gestürzt wurden. Man erhielt hierbei Werkblei und Schlacken. Das dem Bleiglanz beigemengte Weißbleierz begünstigte das Schmelzen, eine Röstung hat also wahrscheinlich nicht stattgefunden. Die Schlacken sind direkt abgesetzt worden, was ihr reicher Gehalt an Blei beweist, der sogar gestattete, daß im 1. Jahrhundert die Schlacken noch einmal ausgeschmolzen wurden. Trotzdem enthalten die Schlacken immer noch 6—12 % Blei. Seit 1865 werden dieselben in modernen Schachtöfen aufgearbeitet, sie geben im Durchschnitt noch $6^1/_2$—8 % Blei, welches ca. 0,5 Tausendstel Silber und viel Antimon enthält. In den Halden hat man einen Bleiblock der Alten gefunden, von länglicher Form wie unsere Bleiblöcke, derselbe wog 14 kg und enthielt 0,19 Tausendstel Silber. Man hat dieses „Kaufblei" nur durch Verfrischen der beim Treiben fallenden Glätte erhalten können.

Nach Landerer wäre auch Eisen zur Reduktion der Bleierze benutzt worden. Über die Scheidung des Bleies vom Silber, wie sie in Laurion ausgeführt wurde, wird das Nötige bei „Silber" besprochen. Die Bleigewinnung der Römer in Italien und Spanien geschah offenbar zum größten Teile in Verbindung mit der Silbererzeugung; da aber Plinius (Nat. hist. 34, 47) auch von Bleierzen spricht, welche wenig oder gar kein Silber enthalten, so ist zu vermuten, daß auch Bleigewinnung für sich stattgefunden hat. Das Verschmelzen der Bleierze geschah jedenfalls in denselben Öfen, in denen sonst nur silberhaltige Erze verhüttet wurden. Man erhielt in diesem Falle Plumbum nigrum oder Molybdon (Blei), ferner Bleistein (lapis molybdoïdes seu plumbarius) und Bleischlacke (scoria seu recrementum plumbi). Der Bleistein (bei Plinius auch „galena") wurde wieder auf Blei verschmolzen. Dioscorides (V. 52) macht noch besondere Bemerkungen über die Schlacke. Bei der Verhüttung silberhaltigen Bleiglanzes wurde die bei dem Treiben des Werkbleies (stannum) erhaltene Bleiglätte (vergl. Silber) und die Herdmasse später auf Kaufblei verfrischt, denn Plinius (34, 16. 47) sagt: Haec, nämlich galena vom Treiben, rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus

1) J. J. Binder, Laurion, die attischen Bergwerke. Laibach 1895. R. Nasse, Geologie von Laurion. Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wes. 1873. Lang, Erzlager von Laurium. B.- u. Hüttenm. Ztg. 1890.

duabus. Die Mitteilungen über römische Blei- und Silberschmelzöfen, welche wir von den alten Schriftstellern haben, und die Beschreibung eines bei Arles ausgegrabenen Schmelzofens finden sich bei „Silber" erwähnt. In England sind eine ganze Reihe Bleiöfen römischen Ursprungs aufgefunden worden, namentlich in Derbyshire, Northumberland, Cumberland, Durham.[1]) Dieselben bestehen aus einer Grube, oder einem mit Steinmauern umgebenen Feuerplatz, meist auf einem Hügel. Bemerkenswert ist, daß sie alle an der Westseite, von welcher in England der Wind immer anhaltend weht, zwei Kanäle besitzen, die außen weit, innen eng sind und fast zusammenstoßen. Auf diese Weise arbeitete man immer mit kräftigem Luftzuge im Ofen. Ähnlich primitive Öfen, wie diese römischen wurden zum Verschmelzen armer Bleierze vor kurzer Zeit noch in Südspanien gebraucht, nur mit dem Unterschiede, daß man zur Verbesserung des Zuges eine Esse aufsetzte. Das Ergebnis einer so mangelhaften Schmelzerei kann natürlich nicht glänzend sein, so enthalten die römischen Bleischlacken in England (Somersetshire) 20—25 % Blei; in Sardinien, wo dieselben seit 1858 verhüttet werden, 16 % Blei und 6,5 g Silber; alte spanische Schlacken 10 bis 15 % Blei, solche aus der Sierra Morena 9—25 % Blei und 3—3½ g Silber, diese wurden 1850 von Roux in Marseille zum Verschmelzen aufgekauft.[2])

Über den Stand der Metallurgie des Bleies am Anfang des 16. Jahrhunderts gibt uns Georg Agricola in seinem Buche „De re metallica" bezw. „Vom Bergkwerck XII Bücher" 1557[3]) genaue Auskunft. Das primitive Verfahren der Westfalen ist schon erwähnt; in Polen gewann man Blei in ganz ähnlicher Weise, indem man auf einem gemauerten Herde Holz und Erz aufschichtete und ersteres ansteckte, das geschmolzene Blei läuft herab; das verschlackte und halb metallische Blei wurde dann im Schachtofen mit offenem Auge verschmolzen. „Aber die Kärndtern (= Kärtner) rösten erstmal das pleyärtz/darnach pauchēdt (pochen) sie es / vñ legendts also dañ in zwey für meurlin des herdts (auf zwei Mauervorsprünge) grünholtz vñ über dasselbig auch dürr holtz / vnnd werffendt auff dasselbige das ärtz / welchs vom pley tropffet / so das holtz angezündet ist" (9. Buch). Das Blei fließt dann im Herd zusammen. Ähnlich verfahren „die Saxen auch die

1) Bruce, Forster, Watson, Childrey u. a. Hunt., British Mining; Percy, Lead.

2) Lindenmayer, Neueste Erfindungen 1865.

3) Übersetzung von Bechius 1557.

zu Gitell wonendt ... im schmeltzofen / der einē bachofen nicht ungleich ist." Die Röstung der Bleierze wurde auf dreiseitig mit Mauern umgebener Stadel mit geneigtem Boden durch aufgelegtes Holz bewirkt; „das ärtz also geröst / zerfleußt etlicher massen / vnd wirt den schlacken gleich" (8. Buch). „Das ärtz wirt vmb zweierley vrsachen geröstet / eintweders das auss vhesten / lindt vnd brüchlich gemachet / wirt desto leichter mitt feusteln oder stempffeln gepaucht / oder bald geschmeltzt werden mögen / oder daß fätte ding verbrandt als schwefel / erdt wachs / arsenick / berg kröt: aber schweffel ist offt im ärtz / vnd schadet gar offt allen metallen." In Sachsen legte man Holz und Erzschichten über einen Tiegel in der Herdsohle, mit welcher eine zweite Grube in der Vorwand des Ofens in Verbindung stand. Gefeuert wurde von hinten, auch das Nachsetzen der Erze geschah von hinten. Wann das Verfahren aufgehört hat, ist nicht bekannt. Außer diesen Methoden wurde auch das Schachtofenschmelzen für Bleierze angewandt, und zwar schmolz man auf die rohe Schicht, vorzugsweise unter Zusatz von Eisenschlacken „im schmeltzofen / dessen auge alwegen offen ist." „Hammerschlag und die eisen schlacken seindt disem ärtz fürnemlich ein zusatz / welche beide die geschickten schmeltzer nützlich halten / daß dise nataur vnd eigendtschafft dem eisen ist gebē / dass es pley zusammen breinge." Der hierbei fallende Bleistein wurde wieder geröstet und wie geröstetes Bleierz behandelt. Bei der Verhüttung kiesiger Erze „wie zu Gosslar ist zu sähē" erhielt man im Tiegel „cobelt" „conterfey" (= Zink), „Schwarzblei" und einen armen Kupferstein, welchen man aus Kohlenmangel nicht auf Kupfer verarbeitete. „Auss schwartz pley wirt das sylber von dē pley gscheidē / das zum teil in herdpley / zum teil in glet verendert wirt / aus welchē im ofen mit geschlossenem auge frisch pley gemacht wird. Dann dessen ein centnern / hat kaum ein quintlin sylbers in sich / so vorhin ob das sylber von jm gscheidet / in seinem centner mehr dañ sechs loht sylbers war. /" Das Werkblei enthielt also 180 g Silber in 100 kg, Kaufblei dagegen noch bis 7 g Silber. Reine Bleierze schmolz man in Öfen mit offenem Auge, diese waren 1,80—2 m hoch, 1,20 m breit, von viereckigem Querschnitt. Die Windform aus Ton lag in der Rückwand des Ofens; das Auge befand sich am tiefsten Punkte der Herdsohle und kommunizierte mit einem vor dem Ofen befindlichen Vorherde, aus diesem wurde das Blei in einen darunter befindlichen zweiten Tiegel oder Stichherd abgestochen. Dieser Prozeß ist „bey denen in der Graffschafft Tyrol sehr alt / bey den Behemern aber nicht so alt." Die Kärntner benutzten Öfen mit einem

Vorherde, welcher halb im Ofen lag und kein Stichloch nach außen hatte, mit diesem stand wieder ein zweiter Tiegel mit verdecktem Verbindungskanal in Zusammenhang. Nur wenn man reiche Gold- und Silbererze mit Blei und bleiischen Produkten verschmolz, bediente man sich in Sachsen und Böhmen der Öfen mit geschlossenem Auge, stach von Zeit zu Zeit ab, ließ im Tiegel absetzen, zog Schlacke und Stein ab und kellte das Werkblei aus. Die Art und Weise, wie das Silber vom Blei geschieden wurde, wird bei „Silber" besprochen.

In der dritten Periode von 1500—1800 sind wesentliche Verbesserungen im Bleischmelzprozeß eigentlich erst in der zweiten Hälfte aufzuführen. Vorher erfahren wir nur wenig. In Freiberg erfand Barthel Köhler 1585 das Schmelzen im Hochofen. In Sachsen gingen am Anfang des 16. Jahrhunderts eine Reihe Hütten ein, so daß 1587 nur noch acht Hütten bestanden. Aus der Produktion der Gruben läßt sich berechnen, wieviel Blei damals gewonnen sein müßte; tatsächlich gewann man nur sehr wenig, da bei der primitiven Art die Silbererze mit bleiischen Zuschlägen zu verschmelzen und bei dem damaligen Abtreibverfahren der größte Teil des Bleies durch Verflüchtigungen verloren ging.

1526 war bei Tarnowitz in Schlesien der Bleibergbau in Aufschwung gekommen. In den ersten Zeiten war die Verarbeitung jedenfalls eine vereinigte Röstreaktions- und Röstreduktionsarbeit.[1]) Man röstete nur einen Teil der Erze, weil viel oxydische Erze bei der Beschickung waren, und schied durch Schmelzen metallisches Blei ab, wobei schon der vierte Teil des Bleies gewonnen wurde. Die Rückstände wurden verwaschen und in niedrigen Schachtöfen verschmolzen. Man erhielt dabei sehr wenig Stein. Das Werkblei wurde abgetrieben, sämtliche Glätte wurde verfrischt bis 1556, wo dieselbe als solche zum Verkauf kam. Beim Verfrischen der Glätte erhielt man von 100 Teilen in das Treiben gebrachten Bleies nur $70^1/_2$ Teile wieder. Die größte Bleiproduktion hatte das Jahr 1560 mit 650 t Blei.[2]) Das Rösten der Erze geschah in offenen Haufen auf Scheitholz, wie eine Rechnung von 1592 zeigt. 1672 berichten Hantke u. Hammerschmidt, daß die Erze durch drei Feuer geröstet und gebrannt würden; auf einen Rost kamen $4^1/_2$—6 Ztr. Erz, wovon 3 Ztr. Blei ausgebracht wurden. Das Werkblei hielt 135 g Silber in 100 kg. Im Jahre 1748

1) Wedding, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen 1865.

2) 1569—1600 wurden durchschnittlich 150—250 t erzeugt.

schildert Burchard noch genau ebenso das Verfahren, so daß Fortschritte nicht gemacht worden sind. Nach ihm röstete man den Bleiglanz zuvor, das andere Schmelzgut aber setzte man in rohem Zustande mit Kohle und „etwas beim Waschen abgehenden Sande“ (Dolomit) durch. Eine Schmelzung wurde auf 2 t eingerichtet. Nach 1592 und 1601 wurde auch in Röstöfen geröstet.[1]) Der Durchschnittsgehalt des Frischbleies an Silber vor 1556 betrug 14—37 g in 100 kg.

Am Harz geschah das Verschmelzen der Bleierze 1530 in Öfen bei Flammenfeuer, 1532 wurden Schachtöfen erbaut. Das Rösten wurde vor 1582 auf offenen Herden vorgenommen, von da ab in Bäckeröfen, später in Schlüterschen Öfen (Calvör, 1763). Vor 1617 benutzte man für schwer schmelzbare Bleierze Halbhochöfen von 3,6 m Höhe (Löhneyss, Bericht vom Bergkwerk 1617). 1620 wurden die ledernen Blasebälge durch hölzerne Kastengebläse ersetzt und 1697 eiserne Windformen eingeführt. Diese eisernen Formen wurden vor 1736 durch kupferne ersetzt, aber auch diese hielten nicht lange, sondern waren in $^1/_4$ Jahr weggefressen (Lazarus Ercker, Aula subterranea, Ausgabe Jung 1736). In Sachsen benutzte man schon vor 1673 (Balt. Rößlers Bergbauspiegel 1673) neben den backofenartigen Röstöfen solche mit gesondertem Röst- und Feuerraum. Für die Verschmelzung namentlich silberarmer Bleierze standen Hochöfen in Verwendung. Die Freiberger Hochöfen hatten 4 m Höhe; 1717 wurden von Koch in Straßberg Hochöfen von 5,4 m Höhe errichtet, solche wurden auch seit 1722 in den Mansfelder Hütten gebraucht. In Sachsen verfuhr man um 1675 nach Balt. Rößler (Bergbauspiegel) wie folgt. Alles Bleierz wurde auf schiefen, geneigten Rosten so lange gebrannt, bis Blei abfloß, oder „bis ihnen wenigstens die Wildigkeit benommen war“. Quarzfreie Erze wurden nach dem Rösten mit Steinschlacken im Ofen verschmolzen; ganz reine Bleierze ließ man auf schiefem Roste entweder ganz abfließen, oder man machte sie naß, setzte Eisenschlacken hinzu, Hammerschlag und vermischte sie mit anderen Erzen. Quarzige Bleierze, die „gerne eine Unarth von Spieß bey sich“ haben, werden mit Hammerschlag versetzt, geröstet und mit Zusatz von Stein- und Eisenschlacken „uffn Stich“ verschmolzen.

Fast bis zum Jahre 1700 waren in Europa alle Erzschmelzungen in Schachtöfen verschiedener Höhe und Zustellung ausgeführt worden,

1) Dobbers u. Althans, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen 1886.

obwohl schon 1640 Alonso Barba, ein spanischer Priester, in seinem Buche „El arte de los metalles“ Flammöfen, „Hornos de reberberacion“, für Rösten und Schmelzen der Erze empfohlen hatte. Jedenfalls waren in Amerika schon damals Flammöfen in Gebrauch. In Europa wurde der erste Flammofen oder Windofen 1696 in Schneeberg gebaut, „um aus Kobold Silber zu schmelzen“. Andererseits gibt Schlüter (Gründlicher Unterricht von Hüttenwerken 1738) an: „Dieser Schmeltz-Ofen, worin die Bley-Ertze in Engelland mit Steinkohlen geschmoltzen werden, ist in dem Fürstenthum Wallis oder Wales zu Flintshire observiret worden. Es sind auch dergleichen in Engelland zu Bristoll, worin Kupfer-Ertze verarbeitet werden. Solcher ist ein Wind-Ofen und hat kein Gebläse, darin die Feurung mit lauter Steinkohlen unterhalten wird, soll ohngefehr Anno 1698 von drey curieusen Leuten inventirt worden seyn, wovon einer, Namens Wright, ein Doctor Medicinae und Chymicus, der andre ein Goldschmidt, und der dritte ein curieuser Mann gewesen, welche daran viel Geld und Zeit gewandt.“ Diese „Cupolas“ sind von Wales 1747 nach Derbyshire gekommen, wo sie ausschließlich zum Bleierzschmelzen benutzt wurden. Schon 1678 hatte Lord Grandison, 1690 John Hodges ein Patent genommen, um Bleierze im Flammofen mit Steinkohle zu schmelzen. Der berühmte und berüchtigte Becher rühmt sich in seinem „Alphabetum minerale“: „Ignis usus, ope flammarum lithantracum stañum et mineralia fundendi, Cornubiae hactenus incognitus, sed a me introductus“ der erste gewesen zu sein, welcher das Schmelzen von Zinn und Erz mit der Flamme der Steinkohlen in Cornwallis eingeführt habe. Im Jahre 1713 wurde ein Flammofen zum Rösten der Erze in Goslar errichtet; der in demselben Jahre gemachte Vorschlag, die Bleierze im Flammofen zu verschmelzen, kam nicht zur Ausführung. 1712 wurden aber am Harz Treiböfen mit abgesondertem Feuerraum eingeführt. Zu Schlüters Zeit war noch ein eigentümlicher Prozeß, das „Steintreiben“, im Gebrauch. Der Stein wurde im Treibofen mit dem Gebläse entschwefelt, ein Teil des Bleies fiel als Werkblei; der teilweise entschwefelte Stein ging dann wieder zur Schmelzarbeit.

Der Übergang zur Flammofenarbeit mit Steinkohlenbetrieb war ein Fortschritt von der größten Bedeutung für die Metallurgie des Bleies, sowohl in Hinsicht auf die Ersparnis an Brennmaterial, als auch auf die Möglichkeit, größere Massen, namentlich armer Erze, gewinnbringend verarbeiten zu können. In Deutschland sind aber nach der Einführung des Flammofenbetriebes mit Steinkohlenfeuerung

in England noch fast 100 Jahre vergangen, ehe man bei der Bleigewinnung Steinkohlen als Brennmaterial verwendete, und über 150, bis man den Flammofen dauernd in Betrieb nahm.

Am Harz arbeitete man auf den Clausthaler Hütten bis 1767 über den Krummofen.[1] Die Erze wurden geröstet und im niedrigen Krummofen mit eisenhaltigen Schlacken verschmolzen. Ein solcher Krummofen setzte in 24 Stunden nicht mehr wie 1200 kg Erz durch. Das Schmelzresultat war sehr kläglich, denn die Schlacken hielten 25—30 % Blei. Diese wurden an die Unterharzer Hütten geliefert als Zuschlag beim Verschmelzen der Rammelsberger Erze, wobei noch 15—18 % Blei aus den Schlacken gewonnen wurde. 1767 begann man Hochöfen zu bauen und man suchte die Reduktion zu vervollkommnen; endlich ging man 1773 und 1774, um das zur Röstung nötige Holz zu sparen, zur Niederschlagsarbeit mit metallischem Eisen über. Dieses verbesserte Hochofenschmelzen brachte große Vorteile; schon 1776 war der Bleigehalt der Schlacken von 25 % auf 3—5 %, höchstens 8 %, heruntergegangen. Anfänglich betrug jedoch das Durchsetzquantum infolge der Strengflüssigkeit der Erze nur 850—900 kg in 24 Stunden, 1801 jedoch das doppelte Quantum pro Ofen, dabei war der Bleiverlust von 32,6 % auf 18,3 % heruntergegangen, das Silberausbringen aber bedeutend gestiegen. Die Höhe der Öfen betrug 5,4 m, später 6,6—7,2 m; man ging jedoch bald wieder auf 5,4 m zurück. Dem ungerösteten Bleiglanz wurden 12—14 % metallisches Eisen in Form von Granalien oder kleinen Stücken zugeschlagen. Bei dem Frischen der von der Treibarbeit erhaltenen Glätte berechnete sich der Bleiverlust zu 6,9 % des in der Glätte enthaltenen Bleies.

Den Anfang der letzten Periode, in welcher das Bleihüttenwesen in mehrfacher Hinsicht eine Umgestaltung erfahren hat, muß man eigentlich auf das Jahr 1786 verlegen, in welchem die Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien erbaut wurde. Hier wurden noch vor dem Jahre 1800 eine Reihe Verbesserungen eingeführt und die Friedrichshütte war am Anfang des 19. Jahrhunderts ein Musterwerk. Die Hütte erhielt zwei Harzer Hochöfen von 6 m Höhe mit hölzernen und lederen Bälgen. Daneben war noch ein Krummofen vorhanden. 1788 befahl Freiherr v. Reden die Vornahme von Versuchen, mit Koks zu schmelzen.[2] 1791 fand ein Kontroll-

---

1) Lampadius, Hüttenkunde. 1805.

2) H. Wedding, Die Friedrichshütte bei Tarnowitz. Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen 1865, 139.

schmelzen mit Holzkohle im Hochofen und mit Koks im Krummofen statt. Der Erfolg fiel sehr zu Gunsten des Koksschmelzens aus. Bei letzterem wurden 33000 kg Wascherz in 264 Stunden verschmolzen, also pro Schicht 1500 kg, wobei 100 kg Erz 84—85 kg Werkblei ergaben, d. i. 17—18 kg weniger als die Probe. 1000 kg Erz brauchten 16 Scheffel Koks und 375 kg Eisen. Beim Holzkohlenschmelzen dauerte das Schmelzen 360 Stunden, es wurden also pro Schicht 1100 kg durchgesetzt, wobei aus 100 kg Erz nur 66—67 kg Werkblei, also 35—36 kg weniger als die Probe angegeben hatte, erhalten wurden. Der Verbrauch an Holzkohlen pro 1000 kg Erz betrug 101 Scheffel und 306 kg Eisen. Man erhielt dabei Stein mit 43 % Blei und 44 g Silber in 100 kg, reine Schlacke mit 6 % Blei und 3—4 g Silber, und unreine Schlacke mit 25 % Blei und 15 g Silber. Das Koksschmelzen ergab Stein mit 23 % Blei und 90 g Silber, reine Schlacke mit 3 % Blei und 2 g Silber, und unreine Schlacke mit 12 % Blei und 3,75 g Silber. Die Ersparnis durch das Koksschmelzen betrug pro 1000 kg Erz 43,40 ℳ. Man veränderte infolge dieser Vorteile sofort die Hochöfen in Krummöfen und seit Ende 1791 fand ununterbrochen Koksbetrieb statt. Der Koks war billiger im Preise, gestattete schnellere und reinere Arbeit. Mit Koks konnte man bald den Stein beim Schmelzen der Erze selbst so arm herstellen, daß er damals als unschmelzwürdig angesehen werden mußte, was mit Holzkohle nach drei- bis viermaligem Durchstechen nicht gelang. Die Steinkohlen wurden in Meilern verkohlt. Seit 1792 wurden regelmäßig Eisenfrischschlacken zugesetzt, welche keine Eisenersparnis, aber einen schnelleren Gang und ärmere Abgänge bewirkten. Der Versuch, Eisenerze statt Eisen zuzusetzen, mißlang. Ferner wurden Steinkohlen statt Koks verwendet, die Kosten waren zwar geringer, aber auch das Ausbringen. Schliche verhüttete man mit Koks im Hochofen, während das Erzschmelzen im Krummofen von 1,35 m Höhe mit zwei, später einer Form vorgenommen wurde. Der Koksverbrauch machte 22—25 % des Erzsatzes aus; die Kampagne dauerte anfangs nur 5—6 Tage. Bei dem Treiben wurde 1791 der englische Treibofen mit beweglichem Teste eingeführt. Die Einführung der Steinkohlenfeuerung war zunächst mißlungen, glückte dagegen 1802 beim deutschen Treibherd. Bis 1795 war das Treiben so verbessert, daß man noch Werkblei mit 24 g in 100 kg treiben konnte. Das Feinbrennen geschah seit 1791 auf beweglichem Teste mit Steinkohlenfeuerung. 1790 verfrischte man in einem 1,5 m hohen Frischofen Glätte mit Koks,

seit 1792 mit Steinkohlen, die bedeutend bessere Resultate gaben. Das Frischblei durfte nicht mehr wie 9—10 g Silber in 100 kg halten. 1790 betrugen die Selbstkosten für 1000 kg Werkblei 6,40 ℳ, 1800 4,10 ℳ; die Selbstkosten der Silberscheidung 2,82 ℳ im Jahre 1800, 1802 2,08 ℳ. Der Verlust beim Treiben 1786—96: 7,6 bis 8,2 %, 1800—1803: 3—6 %. 1812—13 wurden Mergelherde eingeführt anstatt der früheren Aschenherde, 1851 trat an deren Stelle eine Herdmasse aus feingesiebtem Dolomit. Der Pattinsonprozeß wurde 1837 und 38 versucht, er gab günstige Resultate, aber da das Werk für den Verkauf viel Glätte brauchte, wurde er nicht eingeführt. Beim Schmelzen verwendete man seit 1811 statt der Eisengranalien Bruchеisen, wodurch $4\frac{1}{2}$ % an Eisen gespart wurde. Versuche, die Erze im Kärtner Flammofen zu schmelzen, 1816—23, führten zu keinem Resultate. Von Bedeutung war die Einführung besserer Gebläse. 1826 wurde ein Zylindergebläse aufgestellt, mit dem es 1833 gelang, rohe Steinkohle anstatt des Koks mit Vorteil beim Schmelzen zu verwenden; das Ausbringen war um 2 % höher, der Brennmaterialverbrauch um $2\frac{1}{2}$ t geringer. 1843 ging man vom Krummofen mit Erfolg zum Hochofen über; der Verbrauch an Kohlen und Zuschlägen war größer im Hochofen, aber auch das Ausbringen um 2,76 %, so daß sich das Hochofenschmelzen pro 1000 kg immer noch um 5 ℳ billiger stellte. Jetzt gelang es auch, die Eisenfrischschlacken durch gerösteten Bleistein zu ersetzen, wodurch der arme Bleistein aufgearbeitet und die Eisenfrischschlacken gespart wurden.

In Sachsen[1]) benutzte man Koks bis 1820 nur zum Rösten der Erze, zwar war schon 1635 ein Versuch gemacht worden, mineralischen Brennstoff zu verwenden, aber jedenfalls ohne Erfolg. Der Einführung von Koks an Stelle der Holzkohlen bei den Schachtöfen mußte eine gründliche Änderung der primitiven Gebläse vorausgehen. Erst 1823 waren die Holzkohlen ganz verdrängt. Eine völlig neue Periode beginnt 1845 mit Einführung der englischen Schmelzflammöfen. Seit 1852 wurde der Flammofenprozeß dauernd zum Verschmelzen silberarmer Erze angewandt. Der Flammofen verarbeitete ganz andere Massen Erze wie die alten Schachtöfen, so daß die Erzverarbeitung von 1845—60 fast auf das Dreifache stieg. An Stelle der alten Hochöfen trat 1845 der Wellnersche Doppelschachtofen. Ein hochwichtiges Ereignis war es, als 1865 an Stelle dieses die

1) Freibergs Berg- und Hüttenwesen.

Pilzschen Rundschachtöfen traten. Für die sächsischen Hütten hatte der Ofen den Erfolg, daß man in ihm noch ganz arme Erze mit Vorteil verschmelzen konnte, und daß infolgedessen der Flammofenprozeß beseitigt wurde. Die größere Bedeutung des Pilz-Ofens liegt aber darin, daß er nach zahlreichen Verbesserungen in Bezug auf Windverteilung, Chargiervorrichtung, Ableitung der Ofengase, Kühlung des Gestelles und der Formen noch heute in Europa und Amerika neben den nach dem Rachette-Typus erbauten Öfen der gebräuchlichste Schachtofen ist. Seine Vorzüge sind: reiner Schmelzgang, großes Ausbringen bei geringem Brennmaterialverbrauch und geringer Beschickung. Der Pilzofen hat runden Schacht,[1]) der sich nach oben erweitert, häufig den automatischen Stich von Arents und ist meist als Tiegelofen zugestellt, besitzt 8 Formen zwischen Segmenten des Kühlringes; meist wird auch das Gestell mit Wasserkühlkästen oder Ringen versehen, oder der ganze Ofen erhält, wie in Amerika, einen Wassermantel „water jacket".

Am Harz[2]) brachte man mit dem Ende des 18. Jahrhunderts eingeführten Niederschlagsschmelzen nur etwa 60 % des Bleies aus, dabei fiel ein Stein mit über 20 % und eine Schlacke mit 5 % Blei. Man bediente sich einer eigenartigen Art der Beschickung, indem der Brennstoff säulenförmig an der Vorderwand, Erz und Zuschlag an der Rückwand aufgegeben wurde. Diese Art des Setzens war zur Erhaltung der sog. Nase (zum Schutz der Formen) nötig. Die Reduktion war unvollkommen, außerdem der Eisenverbrauch ein Nachteil. Man versuchte deshalb in den 30er Jahren die Röstreaktion im englischen Flammofen, welche an dem hohen Kieselsäuregehalte der Erze scheiterte. Sodann wurde 1840 der französische Flammofenprozeß (Röstung zu Bleisulfat, Umsetzung mit Schwefelblei zu Bleioxyd und Reduktion mit Kohle) probiert. 1842 versuchte man Eisen aus Eisenfrischschlacken, Eisenstein usw. im Ofen selbst zu reduzieren, jedoch ohne Erfolg, so lange Holzkohlen als Brennmaterial benutzt wurden. Dieses Ziel wurde erst erreicht, als man 1859 Koks anwandte und 1864 den Rachette-Ofen einführte, wodurch die ganze Niederschlagsarbeit eine Änderung erfuhr. Der Altenauer Rachette-Ofen hatte auf jeder Längsseite 5 Formen und war ein Ofen mit offener Brust. Man erzielte 25 % Brennmaterialerparnis gegen früher, aber das Nasenschmelzen ließ sich nicht

1) ursprünglich achteckig.

2) Koch, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen 1869, 365.

durchführen, pro Woche gingen 20 Formen verloren, deshalb führte man hier die Wasserkühlung ein, wodurch die Kampagnen von 7—13 Wochen auf $\frac{1}{2}$—1 Jahr verlängert wurden. Solange man in Säulen die Beschickung aufgab, war die Eisenreduktion unvollständig, die Schlacke hielt $1\frac{1}{2}$—2 % Blei, bei schichtenweiser Aufgabe nur $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{8}$ %, ebenso der Stein erst 15—20 %, dann 5—10 %. Das Bleiausbringen erhöhte sich von 62 % auf 92 %. In Clausthal wurde der Prozeß 1867 eingeführt. Ein Rachette-Ofen setzte in 24 Stunden 20000 kg Beschickung mit 2500 kg Koks durch. Durch die Wasserkühlung wurden 20 % Brennstoff mehr verbraucht, dieser Ausfall wird aber durch andere Vorteile wieder ausgeglichen. Die Gesamtschmelzkosten pro Tonne beliefen sich früher auf 393 ℳ, später auf 386 ℳ. Durch das bessere Ausbringen an Blei, Kupfer und Silber (3 %) ergab sich in Altenau gegen früher ein Gewinn von 317 ℳ pro Tonne Erz, ohne den Gewinn aus der durch dieses Ofensystem möglich gewordenen Schwefelsäuregewinnung. 1868 machte man in Lautenthal Versuche, den gerösteten Stein als Ersatz der Kupferschlacken zuzusetzen, was gelang, und führte seit 1869 diesen kombinierten Erz- und Steinschmelzprozeß betriebsmäßig ein. Die Verwendung des Bleisteins wurde bald auf allen Oberharzer Hütten eingeführt. Seit 1879 begann man unter Vergrößerung des Kalkzuschlages Eisenschlacken an Stelle der Kupferschlacken und Extraktionsrückstände von Oker zu verwenden. Am Oberharz hat auch Anfang der 70er Jahre der Pilzofen in veränderter Form als Kast-Ofen Eingang gefunden und wird neben dem Rachette-Ofen noch meist benutzt. Der am Harz zuerst eingeführte Rachette-Ofen ist typisch geworden, namentlich für die Öfen der großen amerikanischen Bleihütten. Einer der größten dieser Art ist auf den Globe Smelting Works in Colorado in Betrieb. Er mißt in der Formebene 3,6×1 m, von der Formebene bis zur Gicht 5,5 m und hat an den langen Seiten je 7 Formen.

Auf Friedrichshütte wurde 1861 der Flammofenbetrieb eingeführt. Die schlesischen Erze sind vorzüglich für den Röstreaktionsprozeß geeignet. Die Öfen wichen wenig von dem englischen Flintshireofen ab. 1862 standen schon 6 Stück in Betrieb. 1870 wurde ein solcher gebaut, welcher Chargen von 3750 kg verarbeitet. Die ganze Betriebsart ist seitdem umgeändert. 1861 wurde auch der Pattinsonprozeß auf Friedrichshütte eingeführt. Bis 1867 behielt man im Schachtofen das Schmelzen mit Steinkohle bei, benutzte von da ab aber wieder Koks. 1872 wurde ein Rundofen errichtet,

welcher die Abgänge und Rückstände der Flammofenarbeit verschmilzt.

In Bezug auf den jetzt üblichen Bleihüttenbetrieb ist noch zu bemerken, daß die Röstung in Haufen nur noch am Harz im Betriebe steht, während sonst allgemein in Kilns, Stadeln, hauptsächlich aber in Fortschaufelungsöfen geröstet wird, neuerdings auch in Europa in solchen mit mechanischen Vorrichtungen (Stolberg). Die Verhüttung in Herden hat sich nur in Nordengland und Schottland erhalten und im Gebiete des Mississippi. 1843 wurde sie wieder in Bleiberg in Kärnten eingeführt, 1850 zu Przibram, hier wurde sie jedoch wieder aufgegeben. Dagegen ist der für reine Erze geeignete Röstreaktionsprozeß in Flammöfen in mehreren voneinander abweichenden Formen noch weit verbreitet in Kärnten, England und Schlesien. Von den im Schachtofen ausgeführten Prozessen hat das Niederschlagsverfahren, die Zerlegung der rohen Erze durch Eisen, an Bedeutung abgenommen, er spielt noch eine große Rolle auf dem Oberharz, in Spanien und Nordamerika. Für alle Erze geeignet ist der Röstreduktionsprozeß oder die ordinäre Bleiarbeit. Da aber die reichen und reinen Erze besser im Flammofen verarbeitet werden, so verarbeitet man nach diesem Verfahren meist verunreinigte Erze. Dieses Verfahren wird ausgeübt auf den rheinischen, Unterharzer und Freiberger Hütten und in den Vereinigten Staaten.

Die älteren Öfen mit säulenförmiger Satzführung sind nicht mehr in Gebrauch. Zu den älteren Öfen gehören die Unterharzer, die Wellnerschen Doppelöfen und der Stolberger Ofen. Nur auf den Stolberger Hütten steht letztere Art in einer Abänderung noch im Betrieb, es ist ein Sumpfofen mit trapezförmigem Querschnitt und Verjüngung nach dem Gestell hin, mit einigen Formen in der Hinterwand. Die neueren Öfen haben kreisförmigen oder rechteckigen Horizontalquerschnitt. Den Typus für die kreisförmigen Öfen liefert der Freiberger oder sog. Pilz-Ofen, für die mit rechteckigem Querschnitt der Rachette-Ofen. Während erstere Form sich namentlich auf dem Kontinent in mehreren Modifikationen (Przibram, Unterharz) eingebürgert hat, haben sich die amerikanischen und australischen Öfen aus dem Rachette-Typus entwickelt. Der jetzige Pilzofen hat 8, auch 12, der neueste sogar 20 Formen, eine Höhe von 5—8,5 m, einen Durchmesser in der Formebene von 1,5 bezw. 2 m, an der Gicht 2 m. Der Ofen besitzt zur Kühlung einen sog. Wassermantel. (Der Wassermantel wurde zuerst in Freiberg an einem Stolberger Ofen angebracht.) Der Brennstoffaufwand beträgt 22 % vom Erzgewicht.

Eine interessante Übersicht über die Entwickelung der Freiberger Öfen gibt Kochinke[1]) in folgender Tabelle:

	Höhe m	Querschnitt m	Düsen	In 24 Std. Durchsatz Erz u. Schlacke t	1 Gew.-Teil Brennstoff auf Beschickung t	Dauer der Kampagne	Schmelzkosten für 100 kg Erz ℳ
Wellner-Ofen .	4,20	1,44 trapezförmig	2	10	6,5	1/4 Jahr	1,70
Stolberger Ofen	5,35	1,0 trapezförmig	4	30	10,0	1/2 Jahr	0,68
Rundschachtofen	6,0	2,0 achteckig	8	50	12,0	1 Jahr	0,58
Pilz-Ofen . .	8,5	1,24 rund	12	57,5	14,5	mehrere Jahre	0,45

Der ursprüngliche Rachette-Ofen mit rechteckigem Querschnitt, wie er zu Altenau am Harz eingeführt wurde, war ein Sumpfofen mit zwei Sümpfen, die in der Ofenmitte einen Sattel bildeten, an den beiden Langseiten lagen fünf Formen. Der Querschnitt betrug 0,95×2 m. In 24 Stunden wurden nur 10 t Erz mit 32% Koks durchgesetzt. Die neueren amerikanischen Schmelzöfen sind lauter Wassermantelöfen vom Rachettetypus, sie sind alle mit dem Arentsschen Stich versehen, ebenso die Öfen in Broken Hill Australien. Der Wassermantel bedeckt nur die Schmelzzone. Die Abmessungen der neueren Öfen betragen im Mittel: Länge 4 m, Breite 1,20 m in der Formebene, 5,00×2,10 m an der Gicht; sie setzten 80—200 t Beschickung in 24 Stunden mit 12—16% Koks durch. Die Sohle besteht nicht aus Gestübbe, sondern aus feuerfesten Steinen.

Einen sehr guten Vergleich der Leistungen und Abmessungen der neuesten Öfen gibt nebenstehende Tabelle, die von Kochinke[2]) zusammengestellt ist.

Die neuesten amerikanischen Öfen sind mit mechanischen Chargiereinrichtungen versehen, was manche Vorteile mit sich bringen soll. So sind z. B. die 8 Öfen (mit je 10 Formen auf beiden Seiten), welche die American Smelting & Refining Co. 1902 in Murray (Utah) errichtete, damit ausgerüstet. Zum Rösten dienen hier neben Brückner-Zylindern auch Fortschaufelungsöfen.

Wenn man in der nebenstehenden Liste die größten Schmelzleistungen der neueren Bleihochöfen betrachtet, so erkennt man,

1) Freiberger Jahrbuch. 1899, 136.
2) Jahrb. Berg- u. Hüttenw. Kgr. Sachsen. 1901.

		Höhe von der Sohle m	Länge in der Formebene m	Breite in der Formebene m	Wind-formen	Wind-pressung mm	% Blei in der Charge	Durchsatz in 24 Std. Erz t	Zu-schlag t	Summe t	Koks %	Erbaut	
Przibram	Wasser-mantel-ofen, rund	8,70	1,40	1,40	8	40	—	22	9	31	16	—	Heber
Victor Friedrich . . . (Harz)	Pilz-Ofen	7,50	1,50	1,50	8	20	—	27,5	25	52,5	11	1890	Stich
Freiberg	"	5,60	1,00	1,00	8	10	12—15	25	24	49	9,5	1899	"
Freiberg	"	8,40	2,00	2,00	20	30	12—15	60	40	100	8,5	1898	"
Mazarron . . . . . . (Spanien)	"	6,66	1,80	1,80	8	19	—	55	55	110	—	—	"
Mazarron	" oval	9,84	3,00	1,80	16	19	—	67,5	67,5	135	—	—	"
Pertusola . . . . . . (Italien)	" rund	6,90	2,40	2,40	16	30	33	116	64	180	8,5	1898	Heber
Broken Hill (Prop.) . . (Australien)	Wasserm. rechteckig	5,70	2,80	1,50	11	38	9—15	—	—	70	12,5	Karbonat-erz	"
Broken Hill (Block 14) . (Australien)	"	5,40	5,00	1,50	18	42	20—30	—	—	100	11,0	—	"
Pueblo . . . . (Colorado)	"	7,50	3,00	1,00	12	90	9—11	—	—	100	13,5	1897	"
Utah	"	7,20	3,50	1,10	14	123	18—20	75	70	145	11,5	1896	"
Salt Lake-City	"	7,20	3,50	1,10	14	123	11	—	—	170	12,5	1897	"
El Paso, Texas	"	6,30	3,00	1,00	13	32	12	40	29	69	13,0	Karbonat-erz	"

daß die größte Erzeugung der eine Ofen in Pertusola (Italien) mit 180 t hat, dann folgen zwei amerikanische Öfen mit 170 und 145 t. Iles teilte 1902 dem Amer. Inst. of Min. Eng. mit, daß das Durchsatzquantum amerikanischer Öfen im Mittel der letzten 6 Jahre 125 t beträgt, die Höchstleistung war im Mittel 144 t.

Welchen Fortschritt in Bezug auf Verbilligung der Kosten die amerikanischen Hütten in den letzten 15 Jahren gemacht haben, zeigen uns zwei verschiedene Angaben, die eine von Kirchhoff (Präsialadresse an das Amer. Inst. of Min. Eng. 1899) und ein Artikel von Malvern Iles (früherer Leiter der Globe Works, Denver, Colorado).[1] Kirchhoff setzt die Kosten und den Brennstoffverbrauch im Jahre 1887 gleich 100 und zeigt so die Verbilligung. Iles gibt die wirklichen Schmelzkosten pro Tonne Erz auf einer der größten Bleihütten des Amerikanischen Westens (Globe Smelter).

	Kosten für Schmelzen und Raffination	Brennstoff-verbrauch pro t Erz	Schmelzkosten pro t Erz ℳ
1887	100	100,0	18,56
88	98	97,5	18,12
89	97	97,1	17,92
90	95	95,4	17,50
91	93	95,2	16,68
92	91	92,6	15,62
93	88	92,1	13,50
94	85	91,0	12,12
95	79	85,6	11,14
96	74	79,0	11,00
97	65	71,2	10,80
98	—	—	9,04

Die Kosten hängen wesentlich ab von der Lage der Hütte, Transport, Kosten für Erz, Brennstoff, Zuschlag, ferner von den Einrichtungen für Zufuhr der Materialien und Abfuhr von Stein und Schlacken. Von größtem Einfluß ist der Ofen selbst, seine Größe und sein Gang. Durch Verwendung stärkerer Gebläse stieg das Durchsatzquantum, die Kosten sanken. Die Einführung von Gebläsemaschinen war für die Bleihütten von derselben Bedeutung wie beim Eisenhochofen. In den obigen Kosten ist anfangs viel Handarbeit enthalten, die später durch billigere maschinelle Vorrichtungen ersetzt wurde. Ganz wesentlich für die Kosten ist auch die Schlackenzusammensetzung. 1886 war der Ofendurchmesser an den Formen

1) Eng. u. Min. J. 1900 II, 185. 258.

0,90×2,50 m, 1899 1,03×3,50 m; 1886 betrug die Höhe der Charge über den Formen 3,30 m, 1899 4,80 m; 1886 war die Windpressung 1 Pfd./Qu.-Zoll, 1899 3—4 Pfd.; 1886 diente ein Vorherd von ²/₃ cbm, 1899 ein solcher von 14 cbm zum Setzen von Stein und Schlacke, wodurch die Steinverluste sehr viel geringer wurden. 1891 kam der Ilessche Schlackensetzapparat in Gebrauch, d. i. ein Flammofen, in dem alle Schlacke floß. 1886 wurde noch Holzkohle zum Heizen benutzt, was 1892 aufhörte. 1886 wurde die Schlacke von Arbeitern in Töpfen zu 120 kg weggefahren, 1899 durch Lokomotiven, und zwar auf einmal 1500 bis 3000 kg.

Ebenso macht Iles Angaben über die Kosten beim Handrösten. Sie betrugen pro Tonne Erz:

	ℳ		ℳ
1887 . . .	15,90	1894 . . .	13,72
1888 . . .	17,12	1895 . . .	11,22
1889 . . .	16,48	1896 . . .	11,86
1890 . . .	14,08	1897 . . .	10,96
1891 . . .	14,12	1898 . . .	10,48

Die Verbesserungen beim Rösten bestanden in dieser Zeit in einer Vergrößerung der Herdfläche, wodurch auf jede Charge 1 t mehr Erz, in 24 Stunden 6 t Erz pro Ofen mehr abgeröstet wurden. Man röstet jetzt bis zur halben Sinterung. Im Jahre 1898 ergab sich folgender Unterschied in den Kosten der Handröstung und der mechanischen Röstung im Brown O'Harra-Ofen.

Handröstofen:			Brown O'Harra-Ofen:		
Arbeit	Kohle	General-Unkosten	Arbeit	Kohle	General-Unkosten
6,00 ℳ	1,92 ℳ	3,08 ℳ	3,04 ℳ	2,48 ℳ	3,32 ℳ
	11,00 ℳ			8,84 ℳ	

Wie ersichtlich, röstet der mechanische Ofen wesentlich billiger, er braucht aber sehr hochhaltige Kohle und häufige Reparatur.

In Europa ist jetzt ein neues Röstverfahren, das von Huntington und Heberlein, auf einer Reihe Hütten eingeführt, welches sehr vorteilhaft arbeiten soll; genauere Zahlen sind noch nicht bekannt.

Das auf irgend welche Weise erschmolzene Blei enthält noch eine Menge fremder Metalle, darunter hauptsächlich Silber, Arsen, Antimon, Kupfer und (nach dem Entsilbern durch Zink) Zink. Die Entfernung des Silbers geschieht durch Abtreiben, Pattinsonieren oder Parkesieren und wird bei „Silber" besprochen, ebenso die Entfernung des Zinkes aus dem entsilberten Blei. Zur Raffination des Bleies wurde auch die Elektrolyse versucht; da der Hauptzweck

dabei die Gewinnung des Silbers ist, so sind die Verfahren dort besprochen. Die Raffination, besonders arsen- und antimonhaltiger Bleisorten, geschieht im Flammofen, wobei unter Einwirkung des Gebläsewindes die Verunreinigungen als arsen- und antimonsaures Blei, „Krätzen“, an die Oberfläche treten. Bei stark kupferhaltigem Blei geht der Raffination eine Saigerung voraus (Freiberg, Przibram). Das entsilberte und raffinierte Handelsblei enthält jetzt meist über 99,99 % Blei.

Die antimonreichen Abzüge und Krätzen werden im Schachtofen auf Hartblei, Antimonialblei, verfrischt, welches in der Regel 10—30 % Antimon enthält. Auf den Freiberger Hütten wird auch der Zinnabstrich, ein Gemisch von antimonsaurem und zinnsaurem Bleioxyd, auf Zinnblei verarbeitet, welches ca. 33 % Zinn, 14 % Antimon und 1 % Arsen enthält.

Bleiproduktion.

Auf nachstehender Tabelle ist, soweit wie möglich, die Produktion des Bleies, getrennt von der der Glätte, aufgeführt. Sehr häufig findet sich in statistischen Angaben die Summe beider angegeben, häufig auch ist der Bleigehalt der Glätte zu 80 % angenommen und in Rechnung gestellt. In diesem Sinne ist auch jene unter der Rubrik „Summe“ angegebene Zahl berechnet.

Die größten Bleiproduzenten sind die Vereinigten Staaten, Spanien und Deutschland. An erster Stelle stand Spanien, welches jedoch von den Vereinigten Staaten bereits 1881—86 und von 1897 ab wieder überholt wurde. Die Erzeugung beider Länder geht, wie aus nachstehenden Tabellen, deutlicher noch aus der graphischen Aufzeichnung, Tafel V, zu erkennen ist, stark sprungweise aufwärts, während die deutsche Aufwärtsbewegung viel stetiger verläuft. England, bis Anfang der 60er Jahre der größte Bleiproduzent, geht mit der Erzeugung ständig herunter, ebenso Rußland. Seit Mitte der 80er Jahre treten als neue Produzenten von Bedeutung auf: Mexiko, Neu-Süd-Wales und Canada. In Neusüdwales wurden 1885 Bleigruben entdeckt, 7 Jahre später erzeugte man dort schon 56476 t, 1901 72000 t. Mexiko lieferte 1886 16000 t, 1901 85000 t. Eine ähnliche Entwickelung weist Canada auf: 1886 93 t, 1900 33000 t.

Auf den folgenden Tabellen findet sich die Bleiproduktion der verschiedenen Länder seit 1816 in einzelnen Jahren, ferner eine Übersicht in 5jährigen Perioden und die Weltproduktion der letzten 10 Jahre

Die Weltproduktion hat sich seit 1830 mehr wie versechsfacht.

Quellen und Bemerkungen zur Statistik.

Deutschland: 1823 und 1824 Bleiproduktion von Preußen allein. 1825—47 Preußen und Sachsen. Preußen 1823—37 nach Karstens Archiv. 1838 bis 1847 nach Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen 1861. Sachsen 1825—47. Berg- u. Hüttenm. Jahrb. f. d. Kgr. Sachsen. 1848—69 Zollverein (Preußen, Bayern, Nassau, Hannover, Communion Harz, Anhalt, Sachsen). 1848—57 v. Viehbahn, Das zollvereinte Deutschland 1862. 1858—61 Jean Bock, Statistique internationale. Petersburg 1877. Von 1862 ab: $^1/_4$ Jahrsh. z. Stat. d. Deutschen Reiches. Bei der Summe ist Glätte mit 80 % als Blei gerechnet.

Österreich-Ungarn: 1823—54. F. Friese, Österr. Bergwerksproduktion. Wien 1851. 1853—69 Jean Bock, Statistique internationale. Petersburg 1877. Von 1870 an Statist. Jahrb. d. K. u. K. Ackerbau-Minist. und Mayar Statisztikai Evkönyv.

Frankreich: Travaux statistiques de l'Admin. des mines. Bis 1875 Produktion aus einheimischen und fremden Erzen. Statistique de l'Industrie Minérale nur Blei aus französischen Erzen.

Rußland. Off. Report for the Columb. Exhibition. Bis 1860 nur alle 5 Jahre eine Angabe. Von 1864 ab Jahrb. d. Finanzministeriums. Skalkowsky, Tabl. statistiques. Von 1870 Sbornik Statistikh Svedenie u. Gornozavodskoi.

Spanien: Revista general de Estadistica. Amalio Maëstre, Estadistica Minera.

England: Vor 1848 nichts zu erfahren. Hunts Mining Statistics of the United Kingdom. Mineral Statistics of the United Kingdom. Darin war die Produktion aus einheimischen Erzen angegeben. Von 1883 ab geben die Zahlen der Tabelle die Gesamtproduktion an.

Vereinigte Staaten: Mineral Resources of the U. S. Geological Survey 1885. Mineral Industry.

Belgien: Statistique de la Belgique des Mines, Usines etc. Vor 1843 nichts angegeben, aber die Bleierzproduktion beträgt nur ein paar hundert Tonnen.

Schweden: Sveriges Officiela Statistik, Bergshandteringen.

Neu-Süd-Wales: Mineral Industry.

Mexiko: Mineral Industry.

Japan: Mineral Industry of Japan. Tokio 1893.

Italien: Revista de Servizio Minerario.

Canada: Geological Survey of Canada.

Griechenland: Grohmann, L'Industrie Minérale en Grèce.

Zur Bleierzeugung in Deutschland trugen bei (metr. Tonnen):

	1898	1899	1900	1901
Mechernicher Bergwerks-Verein	21396	18978	16937	19162
Stolberger Gesellschaft	18241	17385	15558	17434
Rhein-Nassauische Gesellschaft	7204	7161	7976	8835
Pönsgen & Söhne, Call	9328	9496	9844	10320
Emser Blei- u. Silber-Bergw.-Ges.	8400	7243	5408	5648
Blei- und Silberhütte Braubach	16237	18560	17586	16203
v. Giesches Erben	4076	3918	3274	5021
Friedrichshütte Tarnowitz	18433	19044	21651	17349
Staatshüttenwerke am Harz	15977	15275	14164	13710
Sächsische Staatswerke Freiberg	8385	7565	5335	5506
Anhalter Blei- und Silberwerke	2878	2420	1239	1456
	130555	127045	118972	120644

Zur amerikanischen Produktion liefern (1901) Colorado 74000 t, Idaho (Coeur d'Alène) 69000 t, Iowa 300 t, Missouri ca. 34500 t und Utah 24000 t. Im Jahre 1893 produzierten: Arizona und Californien 2405 t, Colorado 43698 t, Idaho 32263 t, Mississippi 38241 t, Montana 8348 t, Neu-Mexiko 6869 t, Nevada 3041 t, Utah 26454 t, andere Staaten 5359 t, also zusammen 166678 t. Dazu kamen noch aus mexikanischen Erzen 29270 t. Im Jahre 1900 wurden aus eigenen Erzen 241807 t, aus fremden 1800 t Blei erzeugt.

In Spanien lieferten zur Gesamtproduktion von 1896 die Provinzen Murcia 81922 t, Linares 36169 t, Cordoba 32971 t, Almeria 11658 t, Guipuzcoa 4297 t, zusammen 167017 t.

In England erzeugte der Norden 1893 allein 11173 t, Derbyshire 3236 t, Nord-Wales 4828 t, Mittel-Wales 1388 t, Isle of Man 4734 t, Schottland 2665 t, andere Gegenden 1648 t, zusammen 29698 t. Im Jahre 1900 lieferte der Norden nur 7176 t, Derbyshire 4395 t. Die vier Nordstaaten sind: Cumberland 1321 t, Durham 3849 t, Northumberland 520 t, Westmoreland 1486 t.

In Rußland wird Blei nur als Nebenprodukt bei der Silbergewinnung erhalten. 1893 lieferte Altaï 305 t, Nertschinsk 151 t, Kaukasus 169 t, Kirgisensteppe 173 t.

Bleipreise.

In nachstehender Tabelle finden sich die Bleipreise für 1 Tonne Blei, für englisches Blei von 1771 ab, für schlesisches von 1787 ab in den einzelnen Jahren. Hier unten folgt ferner eine Tabelle über die

Bleipreise (metr. Tonnen in Mark) in fünfjährigen Durchschnitten.

	Englisches Blei in London ℳ	Schlesisches Blei in Tarnowitz ℳ		Englisches Blei in London ℳ	Schlesisches Blei in Tarnowitz ℳ
1771—75	249,54	—	1836—40	401,20	405,28
1776—80	239,20	—	1841—45	356,30	389,27
1781—85	341,38	—	1846—50	353,20	341,32
1786—90	405,43	296,25	1851—55	427,60	383,66
1791—95	391,42	341,89	1856—60	466,00	458,38
1796—1800	412,26	360,56	1861—65	414,00	348,01
1801—05	641,96	375,73	1866—70	390,40	358,01
1806—10	734,08	457,59	1871—75	428,80	390,70
1811—15	592,28	499,49	1876—80	363,30	332,80
1816—20	456,48	461,21	1881—85	262,40	234,58
1821—25	468,28	479,54	1886—90	266,00	252,32
1826—30	371,38	465,07	1891—95	213,80	211,77
1831—35	308,78	318,78	1896—1900	251,60	276,00

Schlesisches Blei. Durchschnittspreise auf der Friedrichshütte. Dobers und Althans, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen 1886. Angaben von 1787—1885. 1886 bis 1900: 1/4 Jahresh. z. Stat. d. Deutschen Reiches. Schles. Weichblei ab Werk.
Englisches Blei in London. 1771—82: Bericht der Metallgesellsch. Frankf. 1782—1828: Hunt, British Mining 1884. 1829—46: Princes Price Current, Tooke & Newmarch, Geschichte der Preise. 1847—95: 1/4 Jahresh. z. Stat. d. Deutschen Reiches, 1896 II. 76. 1896—1900: umgerechnet nach Metallges.

Bleiproduktion 1816—1845 in Tonnen zu 1000 kg.

	Deutschland		Österreich-Ungarn				Frankreich	Rußland	Spanien	England	Verein. Staaten	Belgien
	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Bl.u.Gl.	Blei	Blei	Blei		
1816							125		10993			
17							125		10993	17718		
18							586		10114			
19							671		10114			
20							708		10114			
1816—20							**2216**		**52828**			
1821							662		13557			
22							665		13557			
23	1166	647	4207	221	340	533	684		23500			
24	1231	505	4207	221	340	533	696		22263	31900		
25	1328	463	4207	221	340	533	800		29238	31900		
1821—25	**3725**	**1615**	**12621**	**663**	**1020**	**1599**	**3507**		**102115**			
1826	1203	386	4207	221	341	533	1324		36800		780	
27	1375	802	4207	221	341	533	876		37500		3400	
28	1239	810	4381	872	466	406	828		36000		6400	
29	853	423	4381	872	466	406	882		27000		11000	
30	740	555	4381	872	466	406	795	694	29238	48000	7200	
1826—30	**5410**	**2976**	**21557**	**3058**	**2080**	**2284**	**4704**		**166538**		**28780**	
1831	829	761	4381	872	466	406	812	721			6750	
32	738	830	4381	872	466	406	830	721			9070	
33	588	838	3828	486	245	395	719	721	je 29238		9900	
34	1208	593	3828	486	245	395	620				10800	
35	1386	487	3828	486	245	395	643	696		46112	11700	
1831—35	**4749**	**3509**	**20236**	**3202**	**1667**	**1997**	**3624**	**3559**	**146190**		**48220**	
1836	1609	1152	3828	486	245	395	725				13500	
37	1399	755	3828	486	245	395	793				12150	
38	1059	843	4696	531	298	591	687		je 29238		13500	
39	960	1024	4696	531	298	591	651				16750	
40	1205	1163	4696	531	298	591	496	891			16439	
1836—40	**6232**	**4937**	**21744**	**2565**	**1384**	**2563**	**3352**		**146190**		**72339**	
1841	1076	1114	4696	531	298	591	543		29238		18594	200
42	1568	854	4696	531	298	591	652		29238		21768	200
43	1234	1204	3608	758	457	304	795		17000		22675	280
44	1150	1165	3608	758	457	304	881		22263		23582	151
45	2010	1733	3608	758	457	304	985	916	22288		27210	226
1841—45	**7028**	**6070**	**20216**	**3336**	**1967**	**2094**	**3856**		**172265**		**113829**	**1057**

Bleiproduktion 1846—1901 in metr. Tonnen.

	Deutschland		Österreich-Ungarn				Frankreich		Rußland	Spanien	England	Verein. Staaten	Belgien	Schweden	Australien	Italien	Mexiko	Japan	Canada	Griechenland
	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Blei	Gl.												
1846	2116	1035	3608	758	457	304	921				—	25396	397		1					
47	1743	1138	3608	758	457	304	656				—	25396	290		11					
48	7753	2159	4000	500	400	500	448				55730	22675	1768		7					
49	8999	2388	4000	500	400	500	476				59642	21315	1213		2					
50	12670	2778	4621	291	213	435	641		675		65439	19954	1309		31					
1846—50	**33281**	**9498**	**19837**	**2807**	**1927**	**2043**	**3141**					**114736**	**4977**		**52**					
1851	11963	2518	4276	223	774	445	1607			47582	66157	16779	1691		—					
52	12448	2535	4321	210	875	412	2927			41546	66027	14240	1768		—					
53	12642	2320	4019	901	398	563	3623				61948	15238	2346		1					
54	16028	2377	5407	539	381	562	5804				65032	14966	2316		—					
55	17527	2224	5578	925	1358	370	5498		1816		66580	14331	2753		1					
1851—55	**70608**	**11974**	**23601**	**2798**	**3786**	**2352**	**19460**				**325744**	**75554**	**10874**		**2**					
1856	19678	2997	4624	592	707	804	18465				74302	14512	3545		—					
57	16453	2450	4206	1193	1786	417	36710				70377	14331	3182		—					
58	17712		4379	1176	970	324	38706			41329	69399	13877	4173		64					
59	18627		4832	946	1320	335	41016			44722	64248	14875	4736		93					
60	29108		4701	870	2301	398	36338		1093	64666	64544	13149	4153		64					
1856—60	**107025**		**22742**	**4777**	**7084**	**2278**	**171235**				**372850**	**70744**	**19789**		**221**					
1861	32619		4583	1273	2234	662	32164				66696	12879	5336	269	22					
62	34868		4308	1093	1375	572	15293				70139	12879	7891	442	14					
63	36764		3689	1688	1645	577	23652				69315	13423	8112	478	3					
64	39365		4097	1219	1558	588	17196		1354	84750	68157	13877	9639	565	4					
65	42517		4176	1657	1259	726	14680		1633	—	68259	13334	9849	479	69					
1861—65	**186133**		**20853**	**6930**	**8071**	**3125**	**102985**				**342566**	**66393**	**40827**	**2233**	**112**					
1866	42967		4964	1360	1242	685	23671		1710		68471	14603	9154	288	172					
67	49346		4176	1620	1586	530	27761		1700		69538	13789	10518	410	155	2257				
68	53818		4218	1772	1142	597	29443		1613	72800	72157	14878	11729	393	149	4642				
69	58386		4073	1635	1537	667	25457		1645		74135	15876	10799	513	130	4416				
70	63980		4522	822	1057	517	24986		1619		71623	16175	10031	371	172	3851				
1866—70	**268497**		**21564**	**9361**	**6599**	**3026**	**131318**		**8347**		**359224**	**75321**	**52234**	**1978**	**778**	**15166**				

1871	53618	1313	4200	1000	1617	433	18241	168	1400	92017	70188	18144	9287	89	—	4250				
72	53519	5492	4200	1000	1662	360	21339	117	1200	101548	61411	23478	6535	43	1	4583				
73	60427	4334	3990	1904	1471	148	20607	180	944	99712	55127	38592	6387	24	—	5036				
74	65056	5019	4394	2337	1469	209	26982	181	1330	106258	59740	47247	8020	56	—	4401				
75	65465	4715	4194	2977	1733	202	28271	192	1083	119652	58376	54015	7459	55	1	6018				
1871—75	**298115**	**23903**	**20915**	**9218**	**7952**	**1352**	**115440**	**868**	**5957**	**519187**	**304842**	**181476**	**37688**	**267**	**2**	**24288**				
1876	71477	4118	4291	3238	2233	197	6767	175	1169	127495	59612	58121	7275	43	19	4784				
77	76656	3795	5314	3502	2120	227	8278	48	1204	80822	62410	74400	7753	32	—	6179				
78	79482	5046	5611	3542	1896	222	9610	172	1397	89567	58971	82882	8141	44	3	8709				
79	82362	4605	5980	3201	1967	182	8942	144	1357	90117	52481	84170	7961	44	—	8757				
80	85928	3923	5644	3590	1699	465	6343	122	1146	79808	57882	88747	8204	197	—	10665				
1876—80	**395905**	**21487**	**26840**	**17073**	**9915**	**1293**	**39940**	**661**	**6223**	**467809**	**291356**	**388320**	**39334**	**360**	**22**	**39194**				
1881	86729	4514	6386	2996	1785	482	7000	97	986	90672	49383	106220	7651	382	—	11773		261		11892
82	92591	4432	8013	3876	1665	222	8076	80	573	88339	51153	120558	8805	243	—	13237		235		6645
83	90732	5291	7922	4015	2005	153	7770	57	542	99312	55691	130591	8391	91	8	13551	15000	292		9612
84	94809	4919	8511	3600	1765	225	6293	98	631	83304	60000	126914	7751	364	1	15000	15000	87		9000
85	93134	4186	8525	3306	3968	202	4806	110	714	88615	59600	117402	8656	267	141	16461	17500	90		9000
1881—85	**457995**	**23342**	**39357**	**17793**	**11288**	**1284**	**31945**	**442**	**3446**	**450242**	**257827**	**601685**	**41254**	**1347**	**149**	**70022**	**47500**	**965**		**46149**
1886	92520	3876	8048	3084	2141	355	3874	103	776	105942	51000	123042	8665	197	300	19508	16000	237		10000
87	94921	4446	7826	2836	1779	232	5939	83	988	187707	50000	131735	10044	282	261	17795	18100	388	93	12500
88	96995	4571	7993	2697	1995	132	6406	103	798	234838	50000	137820	10921	328	18393	17481	30100	403	306	14543
89	100601	3924	8218	2302	2385	205	5372	67	577	176822	47811	142789	9421	254	35667	18165	28400	606	75	13567
90	101781	3972	8297	1913	1266	197	4544	43	838	177953	49845	128880	9617	310	42113	17768	22339	780	51	14208
1886—90	**486818**	**20789**	**40382**	**12832**	**9566**	**1121**	**26135**	**399**	**3977**	**673262**	**248656**	**664266**	**48668**	**1371**	**96575**	**90717**	**104939**	**2414**	**525**	**64818**
1891	95615	3124	7583	2267	2173	351	6680	63	558	160418	49430	160347	12694	299	56476	18500	30186	814	267	14528
92	97742	3468	7252	2520	2335	507	8776	49	930	215906	44935	186548	10146	799	54000	22000	47532	911	547	15958
93	94659	3551	7212	2411	2514	227	8119	33	844	169707	38186	152080	12006	461	59775	19898	60525	1115	968	14534
94	100753	3646	7570	2057	2113	689	8696	62	743	152620	42840	145966	14120	330	50225	19605	57000	1415	2628	14434
95	111058	3433	8085	2034	2277	615	7627	60	412	160786	55300	142298	15573	1256	38182	20353	68000	1400	10467	19845
1891—95	**499827**	**17222**	**37702**	**11289**	**11412**	**2389**	**39898**	**267**	**3487**	**859437**	**230691**	**787239**	**64539**	**3145**	**258758**	**100356**	**263243**	**5655**	**14877**	**79299**
1896	113792	3930	9769	1738	1911	465	8232		262	167016	58446	158479	17222	1530	30000	20786	63000	1950	10977	15180
97	118881	3341	9860	1626	2527	155	9916		450	189216	40300	179369	17023	1480	22000	22407	71637	1738	17698	16486
98	132742	3857	10340	1520	2305	188	10920		241	198392	49000	207271	19330	1559	50000	24543	71442	1705	14477	19193
99	129225	3561	9736	1527	2166	213	15981		322	184007	41500	196938	15727	1606	68000	20543	84656	1989	9917	19059
1900	121513	3087	10650	1288	2031	201	15210		350	176000	35000	253204	16365	1424	67000	23763	84700	1877	33190	16395
1896—1900	**616153**	**17776**	**50355**	**7699**	**10940**	**1222**	**60259**		**1625**	**1014631**	**224246**	**995261**	**85667**	**7599**	**237000**	**112042**	**375435**	**9259**	**86259**	**86313**
1901	123098	4101	10161	1317	2029	238				174000		245600		988	72000	25796				17644

Bleiproduktion (metrische Tonnen) in fünfjährigen Perioden.

	Deutschland		Österreich		Ungarn		Frankreich		Rußland	Spanien	England	Verein. Staaten	Belgien	Schweden	Neu-Süd-Wales	Japan	Italien	Griechenland	Welt[1]
	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Blei	Gl.	Blei	Blei	Blei	Blei	Blei	Blei		Blei	Blei	Blei	
1816—20	—	—	—	—	—	—	2216		—	52828	88600	—	—	—	—	—	—	—	143644
1821—25	3725[2]	1615[2]	12621[2]	663[2]	1020[2]	1599[2]	3507		—	102115	159500	—	—	—	—	—	—	—	285590
1826—30	5410	2976	21557	3058	2080	2284	4704		3470	166538	200000	—	—	—	—	—	—	—	410413
1831—35	4749	3509	20236	3202	1667	1997	3624		3559	146190	230600	48220	—	—	—	—	—	—	465811
1836—40	6232	4937	21744	2565	1384	2563	3352		4455	146190	250000	72393	—	—	—	—	—	—	513748
1841—45	7028	6070	20216	3336	1967	2094	3856		4580	172265	270000	113829	1057	—	—	—	—	—	603998
1846—50	33281	9498	19837	2807	1927	2043	3141		3380	200000	287800	114736	4977	—	—	—	—	—	680557
1851—55	70608	11974	23601	2798	3786	2352	19416		9080	220000	325744	75554	10874	—	—	—	—	—	772406
1856—60	107025		22742	4777	7084	2278	137819	2576	5465	250000	372870	70744	19789	—	—	—	—	—	1001243
1861—65	186133		20853	6930	8071	3125	122012	1831	6587	350000	342566	66393	40827	2233	112	—	—	—	1155296
1866—70	268497		21564	9364	6599	3026	119339	1673	8147	375000	359224	75321	52234	1978	778	—	18166	—	1318097
1871—75	298115	23903	20915	9218	7952	1352	115440	868	5957	519187	304842	181476	37688	267	—	—	24288	—	1544400
1876—80	395905	21487	26840	17073	9915	1293	39940	661	6223	467809	291356	388320	39334	360	—	—	39194	40000	1777607
1881—85	457995	23342	39357	17793	11288	1284	31945	442	3446	450242	275827	601685	41254	1347	—	965	70022	46149	2133311
1886—90	486818	20789	40382	12832	9566	1121	26135	399	3977	673262	248656	664266	48668	1371	96575	2414	90717	64818	2591202
1891—95	499827	17222	37702	11289	11412	2389	39898	267	3487	859437	230691	787239	64539	3145	258758	5655	100356	79299	3314499
1896—1900	616153	17776	50355	7699	10940	1222	60259	—	1625	1014631	224246	995261	85667	7599	237000	9259	112042	86313	3999741

Österreich-Ungarn
1809 1477 t Blei
1810 1200 t „
v. Hauer

Spanien
1796—1800 je 27122 t
1801—1802 „ 93000 t
1803—1806 „ 4180 t
1800—1817 „ 10993 t
Amalio Maëstre in Revista general de Estadistica.

Canada
1885—90 525
1891—95 14877
1896—1900 86259

Mexiko
1881—85 47500
1886—90 104939
1891—95 263243
1896—1900 375439

Weltproduktion 1890—1900.

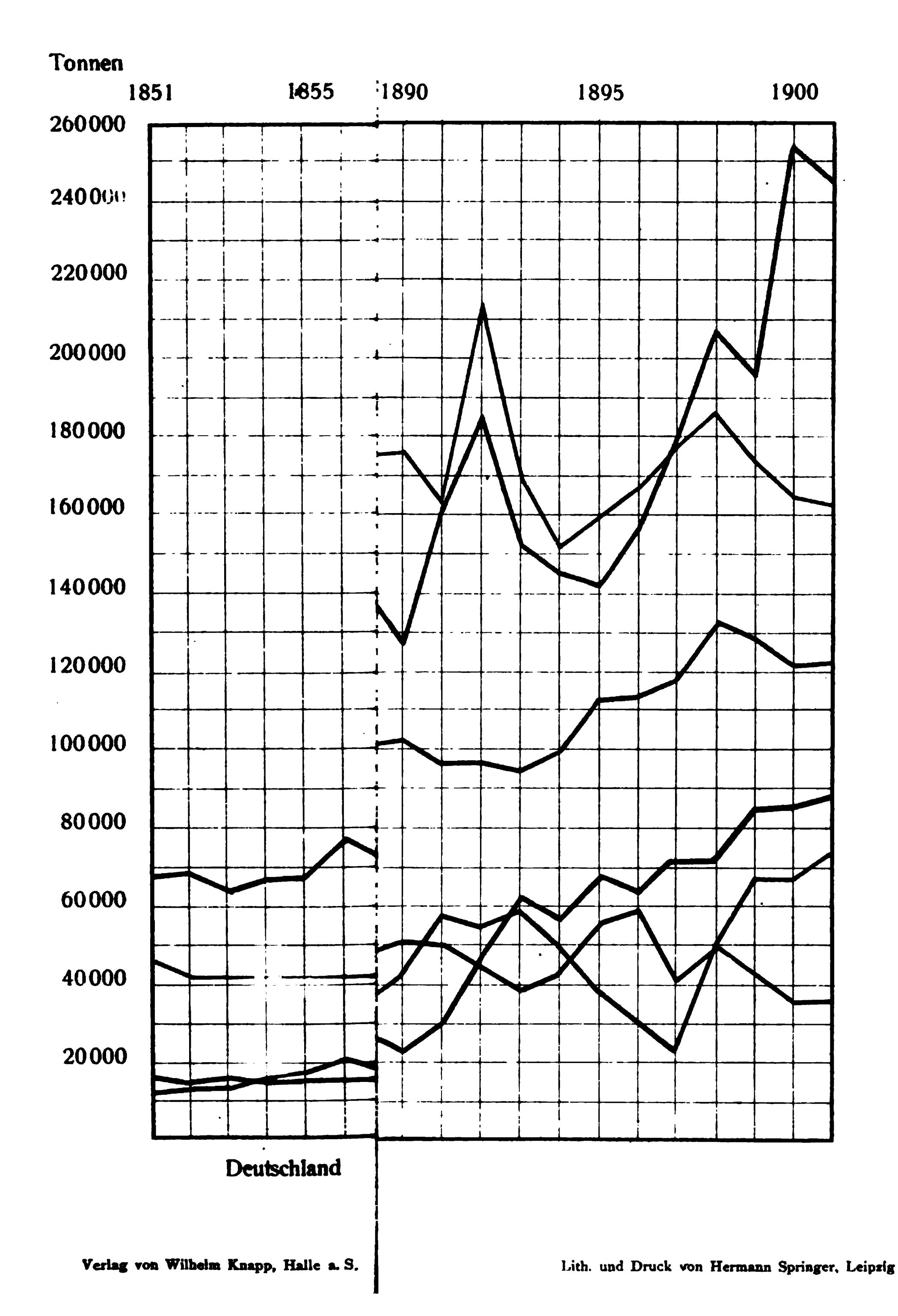
1890 586603 t Blei	1893 642040 t Blei	1896 676662 t Blei	1899 803273 t Blei
91 610228 t „	94 612604 t „	97 721167 t „	1900 870846 t „
92 691830 t „	95 650580 t „	98 781615 t „	1901

Diese von der Mineral-Industry gesammelten Zahlen stimmen nicht ganz mit den von der Metallgesellschaft gesammelten überein.

1) Summe Blei u. Blei der Glätte zu 80 % gerechnet.
2) 1823—25.

Tafel V.

mm.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig

)2.

Mk.

1782 1786 1830 1834 1838 1842

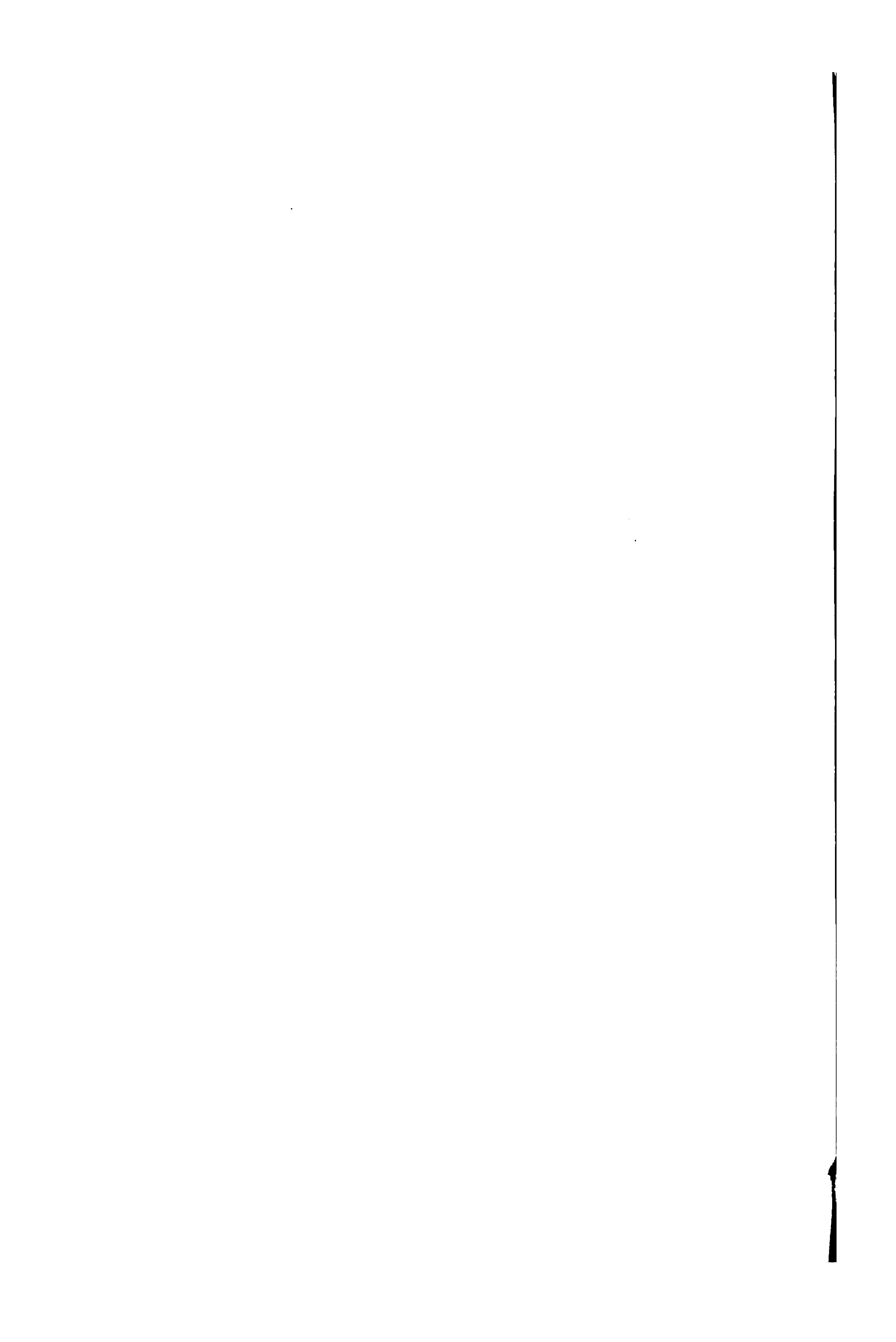
800
700
600
500
400
300
200
100

1842 1846 1890 1894 1898 1902

700
600
500
400
300
200
100

Engl. Blei L





Bleipreise für 1 Tonne zu 1000 kg in Mark. 1771—1902.

	Engl. Blei London	Schles. Blei Tarnowitz		Engl. Blei London	Schles. Blei Tarnowitz		Engl. Blei London	Schles. Blei Tarnowitz		Engl. Blei London	Schles. Blei ab Werk
1771	263,3		1806	798,3	392,2	1841	398,6	401,6	1876	437	396,3
72	243,6		07	700,8	393,9	42	365,2	401,8	77	412	390,4
73	238,7		08	638,0	392,3	43	330,7	402,5	78	334	321,0
74	245,0		09	795,0	392,8	44	333,7	373,2	79	304	258,6
75	257,1		10	738,3	716,8	45	353,3	367,2	80	331	297,8
1771—75	**249,5**		**1806—10**	**734,1**	**457,6**	**1841—45**	**356,3**	**389,3**	**1876—80**	**363,3**	**332,8**
1776	253,5		1811	614,2	457,2	1846	377	365,6	1881	304	277,6
77	253,5		12	590,0	467,3	47	376	370,2	82	291	262,8
78	243,7		13	596,6	561,1	48	341	348,3	83	258	231,5
79	226,4		14	631,6	545,7	49	316	297,0	84	226	199,3
80	219,0		15	529,0	466,1	50	356	325,6	85	233	201,7
1776—80	**239,2**		**1811—15**	**592,3**	**499,5**	**1846—50**	**553,2**	**341,8**	**1881—85**	**262,4**	**234,6**
1781	290,4		1816	418,3	458,7	1851	346	332,5	1886	266	247,1
82	332,2		17	388,3	455,0	52	356	309,4	87	258	240,9
83	374,2		18	510,0	448,3	53	482	360,2	88	279	262,9
84	350,0		19	495,8	472,9	54	482	419,7	89	261	254,2
85	358,2		20	470,0	471,1	55	472	496,6	90	266	256,5
1781—85	**341,4**		**1816—20**	**456,5**	**461,2**	**1851—55**	**427,6**	**383,7**	**1886—90**	**266,0**	**252,3**
1786	355,8		1821	422,5	468,6	1856	502	495,2	1891	251	247,2
87	404,6	280,0	22	433,3	478,4	57	487	419,6	92	213	209,8
88	462,1	280,0	23	470,0	480,1	58	447	478,6	93	196	197,0
89	428,7	280,0	24	465,0	485,5	59	452	502,7	94	193	192,8
90	376,0	336,9	25	555,0	485,1	60	442	395,8	95	216	212,0
1786—90	**405,4**	**296,3**	**1821—25**	**468,3**	**474,5**	**1856—60**	**466,0**	**458,4**	**1891—95**	**213,8**	**211,8**
1791	393,3	336,5	1826	442,5	487,9	1861	412	350,6	1896	222,3	223
92	415,0	335,4	27	411,6	489,8	62	417	346,3	97	244,3	245
93	405,8	336,7	28	386,6	498,2	63	417	349,0	98	256,8	261
94	380,0	336,0	29	336,6	441,9	64	422	358,9	99	296,6	301
95	363,0	364,6	30	279,6	407,6	65	402	335,3	1900	338,1	350
1791—95	**391,4**	**341,9**	**1826—30**	**371,4**	**465,1**	**1861—65**	**414,0**	**348,0**	**1896—1900**	**251,6**	**276,0**
1796	426,2	364,4	1831	287,6	393,4	1866	412	355,7	1901	250	249,2
97	390,0	360,7	32	265,8	322,1	67	397	359,0	1902	224	223,4
98	383,4	357,2	33	276,6	264,8	68	386	372,0			
99	423,4	355,5	34	344,5	290,0	69	386	361,9			
1800	438,3	365,6	35	369,1	323,7	70	371	341,5			
1796—1800	**412,3**	**360,6**	**1831—35**	**308,8**	**318,8**	**1866—70**	**390,4**	**358,0**			
1801	518,3	364,5	1836	492,1	339,3	1871	366	333,3			
02	610,0	364,5	37	418,3	454,8	72	407	360,0			
03	665,0	364,2	38	419,3	434,1	73	472	399,8			
04	660,0	392,2	39	374,0	380,4	74	447	431,2			
05	756,5	393,2	40	356,3	417,9	75	452	429,2			
1801—05	**642,0**	**375,7**	**1836—40**	**401,2**	**405,3**	**1871—75**	**428,8**	**390,7**			

Tarnowitz

1530—33	86—126 ℳ	1563	120—140 ℳ
1537	92 „	1565	180 „
1542	52 „	1621—1631	160—220 „
1558	120—136 „	1738	180 „

(Nach Abt, Dobers und Althans.)

Silber.

Geschichtliches.

Das Silber gehört zu den am frühesten bekannten Metallen. Die Bezeichnung des Metalles in mehreren alten Sprachen deutet auf seine Farbe, so z. B. in der griechischen: ἄργυρος von ἀργός weiß, ebenso das lateinische argentum. Die Wurzel ἀργ findet sich im Sanskrit als arj-una, „licht“, und raj-uta, „weiß“, wieder. Ein Entdecker kann für ein so lange bekanntes Metall nicht angegeben werden; wenn Plinius trotzdem sagt: „Argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus“, so können diese beiden nur ein neues Vorkommen, nicht aber das Metall aufgefunden haben.

Silber war schon in großen Mengen vorhanden zu Zeiten, aus denen die ältesten Nachrichten stammen. Auch die Bibel gibt manche interessante Anhaltspunkte. Als Abraham, der Stammvater der Israeliten, vor dem Jahre 2000 v. Chr. nach Kanaan kam, waren Edelmetalle schon reichlich vorhanden[1]); das Münzsystem war das babylonische, das Silberscheckel eine Münzeinheit. Abraham kauft vom Landesfürsten einen Begräbnisplatz für sein Weib für 400 Scheckel Silber.[2]) Schon zu Abrahams Zeiten waren Tyrus, Sydon und Damaskus große Städte, durch welche im Tauschhandel Silber zu den Israeliten kam. Durch Davids glückliche Kriegszüge kam reichlich Silber in das Land, daß aber David zum Tempelbau eine Million Zentner Silber gestiftet haben soll (Chronika I, 23, 14), ist ganz gewiß übertrieben. Unter der Regierung Salomos häufte sich der Silbervorrat im Lande: „Silber ward für nichts geachtet in den Tagen Salomos“ (Chronika II, 2, 90). Anspielungen auf den Treibprozeß finden sich bei Ezechiel und an anderen Stellen; dieses Verfahren war also offenbar schon bekannt. Die Phönizier saßen lange vor Einwanderung Abrahams in Kanaan; sie waren ein unternehmungslustiges verschlagenes Kaufmannsvolk, welches einen ausgedehnten Seehandel nach den Küsten des Mittelmeeres, schwarzen Meeres, bis in den atlantischen Ozean trieb. Sie besaßen eine ganze Reihe Kupfergruben (Cypern, Euböa), Goldwäschen (Thasos), ihr hauptsächlichster Reichtum stammte aber aus dem spanischen Silberhandel. 1100 v. Chr. wurde Gades am atlantischen

1) Genesis Kap. 13, 2; Kap. 24, 35.
2) Genesis Kap. 23; siehe auch Kap. 20, 16 u. Kap. 24, 53.

Ozean angelegt, als Hauptstapelplatz für den Silber- und Zinnhandel. Die Phönizier müssen große montanistische Kenntnisse besessen haben, um die Erzlagerstätten aufzufinden, da Silbererze nie an der Oberfläche vorkamen. Vorher schon gewannen sie Silber in Kleinasien, Cypern, Thracien, vielleicht auch in Afrika.

Ungeheure Silbermengen waren in den Hauptstädten asiatischer Reiche aufgespeichert, welche bei der Eroberung von dem Sieger einfach weggeführt wurden. In ägyptischen Tributlisten finden sich große Silbermengen angegeben. Bin-nirar (810—781 v. Chr.) erhob von Damaskus einen Tribut, worunter 64400 kg Silber waren. Bei der Eroberung der Stadt Karchemis (717 v. Chr) wurden ebenfalls 58800 kg Silber erhoben. Silber kam in großen Mengen durch phönizischen Zwischenhandel aus Spanien nach Asien. Assurbannibal stellte zu Borsippa im Tempel Bit-sida 4 silberne Stiere auf (668—626 v. Chr.).

In den Heldengesängen des Homer, welcher ungefähr drei Generationen nach dem trojanischen Kriege (nach Herodot 1280 bis 1270 v. Chr.) gelebt hat, findet sich Silber öfter erwähnt. Er nennt Chalybien als die Heimat des Silbers (Ilias II, 857). Bekannt sind namentlich Mischkrüge, welche aus getriebenem Silber bestanden; Menelaus hatte von Polybos aus Theben (Ägypten) zwei silberne Badewannen erhalten (Odyss. IV, 128). Der Sessel der Penelope (Od. 19, 55), das Schwert des Achilles und das des Agamemnon (Ilias I, 219 bezw. II, 30) waren mit Silber verziert. Der Schild des Achilles enthielt getriebene Silberarbeit (Ilias 18, 478). Die Silbergruben in Attika waren um diese Zeit noch nicht im Betrieb, sie werden zuerst von Äschylos, 50 Jahre später von Herodot erwähnt; dieselben sind jedenfalls schon vor Solon ausgebeutet worden, wobei die Athener in Laurion jedenfalls das Erbe asiatischer Völker angetreten haben. Dieser Bergbau lieferte einen riesigen Ertrag; derselbe betrug zur Zeit des Themistokles (493 v. Chr.) rund 2—2 $^1/_2$ Millionen Mark, stieg bis zum 4. Jahrhundert, ging dann zurück und hörte 102 v. Chr. mit dem Sklavenaufstande praktisch auf. Im 1. Jahrhundert wurde nur noch aus Abraum und Schlacke einiges Silber gewonnen (Strabo IX, 399). Zeitweilig waren 60000 Sklaven bei dem Bergbau beschäftigt. — Schon in der 8. Olympiade (748—744 v. Chr.) führte der argische König Pheidon geprägtes Silbergeld ein, die Drachme (= $^1/_2$ Scheckel). Um diese Zeit waren bereits die hochberühmten Silberbecher von Chalkis im Handel. Das Delphische Orakel besaß bis 700 v. Chr. noch keine Weihgeschenke

aus Silber oder Gold. Alexander der Große zog aus dem Silberbergwerk am See Prasias täglich 28 kg Silber (Herodot, Hist. 4, 17).

In Italien betrieben zwar die Etrusker schon im 9.—10. Jahrhundert lebhaften Bergbau auf Kupfer und Eisen, Silber war und blieb aber auch bei den Römern selten bis zu den punischen Kriegen. Der später so große Silberreichtum Roms stammte zum größten Teil aus Spanien. Der Prätor Helvius und der Censor Cato brachten allein 207037 kg Silber mit aus Spanien. Vor dem 2. punischen Kriege waren nur 7726 kg Silber im Staatsschatz und 6 Millionen Sestertien, Cäsar dagegen entnahm im Bürgerkriege 30000 Barren Silber und 30 Millionen Sestertien. Nach Besiegung des Perseus kamen 300 Millionen Sestertien in die Staatskasse und das Volk bezahlte keine Steuern mehr. Die spanischen Silbergruben wurden nach den Phöniziern von den Karthagern betrieben. Hannibal zog aus einem Bergwerk in Spanien 105 kg Silber täglich (Plin. XXXI). Zur Zeit des Polybius arbeiteten in den Bergwerken von Neu-Karthago (Carthagena) 40000 Menschen; diese Bergwerke brachten dem römischen Volke täglich 18000 Mark ein.

Durch die Eroberung von Asien erhielt Cyrus außer 11900 kg Gold 14 Mill. kg Silber (Plinius 33, 3). Indien dagegen war an Silber arm und es wurden nach Plinius von Rom aus jährlich für 28 Mill. Mark Silbermünzen und Geräte dahin ausgeführt.

Die alten Germanen kannten Gold und Silber, waren aber arm daran. Tacitus kennt nur ein einziges Silberbergwerk in Deutschland, welches Curtius Rufus anlegte (bei Wiesbaden oder Ems), welches aber bald verlassen wurde, da es nicht genug abwarf. Ein bedeutender Silberbergbau entstand später im Lebertale bei Markirch im Elsaß.[1]) Dieser läßt sich bis ins 7. Jahrhundert zurückverfolgen; seine größte Blütezeit fällt in das 16. Jahrhundert, wo 2—3000 Bergleute beschäftigt waren. Er kam im 30jährigen Kriege zum Erliegen. 1530, 1539 und 1581 wurden Funde gediegenen Silbers von 25—600 kg hier gemacht; die Ausbeute stieg zuweilen bis auf 4000 kg jährlich. Im Jahre 968 begann man die Erzlagerstätten des Rammelsberges bei Goslar am Harz zu bearbeiten. Dieser Silberbergbau lieferte solche Erträge, daß ein großer Teil des Silbers, welches vom Ende des 10.—12. Jahrhunderts in Europa im Umlauf war, von hier, aus dem Harze stammte; er geriet Mitte des 14. Jahrhunderts in Verfall, wurde aber in der 2. Hälfte des 15. Jahrhunderts mit großem Erfolg

1) Jasper, Silbererzbergbau in Markirch. Z. f. B.-, H.- u. Sal.-W. 1894, 68

wieder aufgenommen, er soll Anfang des 16. Jahrhunderts der Stadt Goslar jährlich 1600 kg Silber geliefert haben. Die Silbergewinnung in Andreasberg begann am Anfang des 15. Jahrhunderts. — In Sachsen soll der Bergbau bei Mittweida und Frankenburg 922—930 rege geworden sein; das älteste Bergwerk wäre der Trappenauer bei Frankenberg 927; der Bergbau bei Siebenlehn entstand 970, der bei Freiberg[1]) um 1163. Bergleute aus Goslar hatten nämlich bei Christiansdorf Silbererze entdeckt; sie gründeten die Sachsenstadt (ältesten Teil von Freiberg). 1225 wurde der Bergbau bei Scharfenberg bei Meißen und bei Frauenstein aufgenommen. Der Freiberger Bergbau muß damals schon bedeutend gewesen sein, denn 1250 wurde eine Münzstätte in Freiberg errichtet. Ende des 14. Jahrhunderts verfiel der Bergbau, blühte aber zur Reformationszeit wieder auf. Das Ausbringen betrug 1524 1322 kg, stieg bis 1550 auf 7050 kg und hielt sich so bis 1572 mit 7896 kg, ging Anfang des 17. Jahrhunderts zurück infolge der Entwertung des Silbers durch die amerikanische Zufuhr. Die Freiberger Gruben waren die ergiebigsten in Deutschland. Der Bergbau bei Schneeberg begann 1471; hier wurde Ende desselben Jahrhunderts eine Stufe gediegenen Silbers von 20000 kg gefunden.[2]) Die Gruben von Annaberg wurden 1496 eröffnet und gaben in den ersten vier Jahren jährlich 2350 kg Silber. Mit den sächsischen Gruben wetteiferten damals an Ergiebigkeit die böhmischen. In Böhmen wurde schon im 8. Jahrhundert auf Silber gebaut, Przibram wurde 753, Mies 1131, Kuttenberg 1240 eröffnet; der letztere Bergbau gab 1240—1620 fast 2 Mill. kg Silber. 1510 machten zwei sächsische Bergleute, Bach aus Geyer und Oeser aus Schlackenwerth, die ersten Silberfunde „im Tal“; 1515 bildete sich eine Gewerkschaft unter dem Grafen Schlick und 1516 entstand die Stadt Joachimsthal. Die Grafen Schlick schlugen hier die ersten „Taler“, welche in alle Welt gingen. Der Ruf der Gruben war so groß, daß binnen Jahresfrist 8000 Bergleute sich hier zusammenfanden.[3]) Die Gruben lieferten 1516—1577 392398 kg Silber. Das sächsisch-böhmische Erzgebirge mit seinen riesigen Silberanbrüchen spielte Anfang des 16. Jahrhunderts dieselbe Rolle, wie Mitte des 19. Jahrhunderts die Goldfelder von Californien.

---

1) Freiesleben, Beitr. z. Gesch. d. sächs. Erzbergb. 1848.

2) Dieselbe war so groß, daß der Herzog Albrecht von Meißen mit seinen Gästen in der Grube daran zu Tafel sitzen konnte.

3) Agricola kam 1527 als Stadtarzt, Matthesius 1532 als Rektor der Lateinschule hierher. Beide erhielten hier die Anregung zu den beiden Werken, denen wir die Kenntnis über den damaligen Stand der Metallurgie verdanken.

In Mähren soll der Bergbau von Iglau der älteste sein, hier entstand schon im Jahre 1250 das erste und älteste geschriebene Bergrecht. In Tirol waren um Mitte des zwölften Jahrhunderts die Gruben bei Vilanders, Ende des zwölften die bei Trient, 1470 die sehr ergiebigen Falkensteiner Gruben in Betrieb gekommen. Im elften Jahrhundert waren die Silbergruben von Zeyring in Steiermark berühmt; Schladming wird schon im 13. Jahrhundert genannt. — Weniger von Bedeutung war der Silberbergbau in Schlesien bei Beuthen (1229) und Tarnowitz (1519), ebenso derjenige im Breisgau (1294) bei Todtnau im Schwarzwalde (1388, 1394), bei Sulzbach (1553).

In Schweden waren die Gruben von Sala schon im achten Jahrhundert im Betrieb (die erste Nachricht stammt aber erst von 1289), deren blühendste Periode in die erste Hälfte des 16. Jahrhunderts fällt. Der Silberbergbau von Kongsberg in Norwegen wird 1623 durch deutsche Bergleute eröffnet und hat bis 1864 756514 kg Silber geliefert. Im Ural begann der Silberbergbau erst 1814, am Altai 1743, im Bezirk Nertschinsk 1704.

In China kam erst im neunten Jahrhundert Metallgeld in Gebrauch. In Japan wurde Silbererz schon 667 gefunden.

Einen wesentlichen Einfluß auf den europäischen Silberbergbau übten die großen Silberzufuhren aus Mexiko und den südamerikanischen Staaten. Das Edelmetall, welches nach 1493 zuerst aus Amerika nach Europa kam, war Gold; zwar wurde schon vor Ankunft der Spanier in Mexiko (1519) Silber gewonnen, aber nur geringe Mengen. Im Jahre 1522 kam das erste Silber aus Mexiko nach Europa; es stammte aus der Grube Tasco, welche mit Pachuca schon von den Azteken bearbeitet wurde. Gegen 1540 wurde in Mexiko eine ganze Reihe neuer wichtiger Silberdistrikte entdeckt, so die Gruben von Zacatecas, einige Jahre später Durango, 1548 die besonders reichen Gruben von Guanaxuato. Für diese Gruben war die Erfindung des Amalgamationsverfahrens durch Barthol. de Medina 1557 eine ungeheure Erleichterung und für die Ausdehnung des Betriebes von größter Wichtigkeit, da alle diese Silberdistrikte Mangel an Brennmaterial haben. Die eigentliche massenhafte Silbererzeugung begann mit der Entdeckung der Silbergruben von Potosi in Bolivia 1545, welches kolossale Silberausbeuten bis 1560 lieferte. Hiermit beginnt ein Wendepunkt in der Umgestaltung der Edelmetallpreise. Die Produktion der ersten 10 Jahre war von hervorragender wirtschaftlicher Bedeutung. Nach Cieça de Leon (1550) betrug der Ertrag des königlichen Quintos ($^1/_5$) 1548—1551 mehr

als drei Millionen Dukaten (also mehr, als die Spanier von Atahualpa und Cuzco erbeuteten). Die Spanier betrieben überall die Gruben unter rücksichtslosester Benutzung der Eingeborenen. 1571 wurde in Bolivia und in Peru die Amalgamation eingeführt. Peru lieferte gleich von Anfang an große Silbermengen, Chile von 1720 an (Coquimbo und Huasco). In Argentinien gab der Cerro von Uspallata eine Zeitlang große Silberausbeuten.

Die Silberproduktion der Vereinigten Staaten beginnt erst 1859 mit der Entdeckung und Bearbeitung des Comstock Lode in Nevada, der ergiebigsten Grube der Welt, welcher ähnliche Mengen ausbrachte, wie früher Potosi. Jetzt liefern die größten Mengen Colorado (Leadville 1879) und Montana. Seit den 70er Jahren hat sogar die Silbererzeugung in den Vereinigten Staaten diejenige von Mexiko überholt und die Union ist jetzt der größte Silberproduzent.

Seit 1885 beginnt Neu-Süd-Wales Silber zu liefern (Broken-Hill-Gruben); die Produktion ist bereits so angewachsen, daß in den letzten Jahren Australien als Silberproduzent an dritter Stelle stand, jetzt aber von Deutschland überholt worden ist.

Silbererze.

Silber tritt häufig gediegen auf, oft sogar in sehr großen Massen, wovon schon einige Beispiele angeführt sind;[1] gewöhnlich jedoch ist es vererzt. Es findet sich im Gneiß und Glimmerschiefer (Erzgebirge), in Devon (Oberharz), in trachytischen Gesteinen (Schemnitz und Kremnitz), im krystallinischen Schiefern (Kongsberg), in silurischen Schiefern und Porphyr (Potosi), zwischen Syenit und Propylit (Comstock-Lode). Sehr viele Schwefelmetalle enthalten Silber; so namentlich immer der Bleiglanz, bis zu 1 %, ferner Kupfererze (Mansfeld) und Schwefelkiese. Diese Schwefelerze liefern für die hüttenmännische Gewinnung mehr Silber als die eigentlichen Silbererze. Letztere enthalten außer gediegenem Silber das Metall in Verbindung mit Schwefel, Selen, Tellur, Antimon, Arsen und den Halogenen. Eins der wichtigsten derselben ist der Silberglanz oder Argentit, Ag_2S; er enthält 87,10 % Silber und findet sich meist gemengt mit anderen Schwefelerzen, so z. B. in Freiberg; in besonders großen Mengen kommt er vor in den Gruben von Guanaxuato und Zacatecas in Mexiko, im Comstock-Lode (Nevada), in Peru, Chile und Bolivia (Huanchacas), auch in Kongsberg. Am ver-

1) Markirch 1581: 600 kg, Kongsberg 1834: 375 kg, Schneeberg um 1500 20000 kg.

breitetsten ist wohl das dunkle Rotgiltigerz, Pyrargyrit oder Antimonsilberblende (Westfalen, Freiberg, Schemnitz, Nevada, Mexiko). Das lichte Rotgiltigerz ist eine Arsensilberblende, welche in Freiberg, Guadalcanal (Spanien), Chile, Mexiko, Peru, Nevada angetroffen wird. Zur Verhüttung herangezogen werden außerdem noch der Silberantimonglanz oder Miargyrit (Freiberg, Andreasberg, Przibram, Potosi, Parenos), Polybasit (auf denselben Fundstätten) und das Sprödglaserz (Stephanit). Von Bedeutung für die Silbererzgewinnung sind noch die sehr verbreiteten Fahlerze, namentlich das Antimonfahlerz, unterschieden als dunkles und lichtes Weißgiltigerz. Von den Halogenverbindungen ist das Silberhornerz (AgCl) zu erwähnen. Material für die hüttenmännische Silbergewinnung liefern auch eine Anzahl Hüttenprodukte, namentlich Blei- und Kupfersteine, Schwarzkupfer, Kiesabbrände, Schlacken, Krätzen.

Silbergewinnung.

Handelt es sich um die Verhüttung von Erzen, welche zum größten Teil aus gediegenen Silber bestehen, so begnügte man sich früher mit dem einfachen Einschmelzen oder man verwendete das durch Handscheidung gewonnene Silber, ohne es von den begleitenden Metallen zu befreien. Mathesius berichtet in seiner „Bergpostille“ 1578 über einen solchen Fall, in welchem man aus einer großen Stufe gediegenen Silbers direkt „Schaugroschen“ gemünzt habe. Jetzt wird gediegen vorkommendes Silber, wenn es sich als Haupterz, wie zu Kongsberg in Norwegen mit 84—86% Silber, findet, bei der Scheidung ausgehalten, in Quantitäten von 400—500 kg einfach auf beweglichem Mergelteste niedergeschmolzen (8—12 Stunden) und fein gebrannt.[1]) In den meisten Fällen handelt es sich jedoch darum, das Silber aus seinen oder andern Erzen, oder aus Hüttenprodukten auszuziehen. Bis Mitte des 16. Jahrhunderts kannte man hierfür nur einen Weg, nämlich die Ansammlung des Silbers im Blei und seine Abscheidung daraus durch den Treibprozeß. Seit 1557 verbreitete sich von Mexiko aus die Amalgamation; nach diesem Verfahren wurde und wird noch namentlich in Mexiko und Südamerika eine Menge Silber gewonnen. Zu diesen beiden Verfahren sind seit 1843 noch einige Laugeprozesse und die Elektrolyse hinzugekommen.

---

1) Mosler, Berg- u. Hüttenbetrieb in Norwegen. Z. f. B.-, H.- u. S.-W. 1866. 105.

In welcher Weise in den ältesten Zeiten die Silbergewinnung ausgeführt worden ist, ist uns ziemlich unbekannt geblieben. Die alten Schriftsteller können nicht genug die bewundernswürdige Ergiebigkeit der spanischen Gruben rühmen, über die Art der Verhüttung aber erfahren wir wenig, ebenso lassen sie uns völlig in Unkenntnis, woher die kolossalen Silbermengen stammten, von denen Asien überfloß. Es ist deshalb zu beklagen, daß verschiedene eigentliche berg- und hüttenmännische Schriften der Alten verloren gegangen, oder noch nicht gefunden sind. Theophrast erwähnt nämlich selbst eine Schrift von sich über Bergbau; ebenso führt Diogenes von Laerte (V. 3. 59) an, daß Straton von Lampsakus, ein Nachfolger Theophrasts, über Berg- und Hüttenbetrieb geschrieben habe; Athenäus spricht von einem Werk eines gewissen Philo über das Bergwerk. Strabo hat es nicht der Mühe wert gehalten, das aufzubewahren, was Polybius über die Silberbereitung in Spanien aufgezeichnet hat, er sagt: „Die Art Silber zu gewinnen ist zu weitläufig und ich will sie daher nicht mitteilen." Plinius ist also die einzige Quelle, in diesem Falle aber eine unzuverlässige, da er offenbar selbst keine rechte Vorstellung von dem Verfahren hatte, sondern nur seine Vorgänger fleißig benutzt hat. Strabo (Geogr. 3, 2) gibt nur an: *τὰς τοῦ ἀργύρου καμίνους ποιοῦσιν ὑψηλὰς*, man macht die Silberöfen hoch, damit der Rauch in die Höhe geführt wird (Schwefel- und Arsendämpfe, da spanische Bleisorten stark arsenhaltig sind). Wahrscheinlich hat man also eine Art Schachtöfen benutzt, welche mit natürlichem Luftzug oder mit Handblasebälgen betrieben wurden. Das Erz war jedenfalls ein silberreicher Bleiglanz. Vielleicht hat man denselben auch auf offenem Herde verschmolzen, das oxydierte und verschlackte Blei lief ab, so daß Silber schließlich übrig blieb. Aus einigen Stellen bei Plinius (33; 34) geht hervor, daß man silberhaltigen Bleiglanz von wirklichen Silbererzen („aschfarben" und „rotbraun", also jedenfalls Rotgiltigerze) unterschied. Die Verfahren bei Verhüttung der Silbererze und des Bleiglanzes können nicht sehr verschieden gewesen sein (34, 47). Der Erfolg der Schmelzung war „Stannum, Gelena und Scoria". Unter Stannum verstanden die älteren römischen Schriftsteller ein Gemisch aus Silber und Blei (Werkblei), später Zinn und Blei, dann reines Zinn. Plinius sagt von der Schmelzarbeit: „Was zuerst aus dem Ofen fließet, heißt Stannum; der zweite Fluß ist Argentum. Richtig ausgelegt heißt das: aus dem Stannum entsteht durch weitere Verarbeitung (Treibarbeit) Argentum. Skoria oder Helcysma ist Schlacke, Galena wahr-

scheinlich unser Bleistein (Verbindung von Blei mit Schwefel), ein ähnliches Produkt, wie die natürliche Galena (Bleiglanz). Die Galena wurde wieder verschmolzen und gab Plumbum nigrum, d. h. ein Blei mit so wenig Silber, daß es nicht mehr vorteilhaft durch Treibarbeit gewonnen werden konnte. Aus dem Stannum, also dem Werkblei, wird Silber durch eine Art Treibprozeß (Oxydation des Bleies und Entfernung der gebildeten Bleiglätte) ausgeschieden, wobei man „Argentum, Spuma Argenti und Molybdena" erhielt. Das λιθάργυρος der Griechen, oder Spuma argenti ist offenbar Bleioxyd, Bleiglätte. Wie wir jetzt noch einen Unterschied zwischen Kaufglätte, Frischglätte, Gold- und Silberglätte machen, so unterscheidet auch Plinius: Chrystitis, Argyritis und Molybditis. Die Glätte von Laurion war besonders wegen ihrer Reinheit bekannt. Zu Puteoli verwandelte man absichtlich Blei in Glätte. Man ließ beim Treiben die Glätte von den Werken (Werkbleieinsätzen) ablaufen. Die Molybdäna hält Karsten[1]) für den Herd von der Treibarbeit. Plinius erklärt: (33, 6) „Schlacke ist die Ausscheidung des sich reinigenden Stoffes, Glätte die Ausscheidung des schon gereinigten." „Dasjenige Silber gilt als gut, welches weiß bleibt, wenn es auf einer eisernen Platte geglüht wird; das braunrot werdende (durch einen Bleigehalt) ist ziemlich gut, das schwarz werdende (durch einen Kupfergehalt) gar nicht." (Hist. nat. 33, 3. 44). Über die Öfen zur Verhüttung der Silbererze, welche die Alten in Spanien brauchten, erfahren wir nichts weiter. Alte Öfen, welche man in den Ruinen einer alten Silber- und Bleischmelzhütte zu Arles in Roussillon gefunden hat,[2]) hatten die Form einer umgekehrten Glocke, waren oben 2,20, unten 1 m breit, 3 m hoch, waren in die Erde eingelassen und hatten am Boden eine Öffnung und einen Vorherd. Vielleicht haben die Alten ähnliche Schmelzöfen benutzt. Die Treibarbeit muß jedoch in anderen Öfen erfolgt sein, ob dieselbe jedoch im offenen Herde ohne Gebläse, oder im überwölbten Herde, dann aber mit Gebläse, ausgeführt worden ist, darüber wissen wir nichts. Jedenfalls aber war die Operation der Blei-Silber-Scheidung mit unserer Treibarbeit identisch.

Die attischen Bergwerke von Laurion waren 500 Jahre lang in Betrieb, bis die Silberadern versiegten. Das Erz war Bleiglanz mit 35—60% Blei und 1—2% Silber. Die Alten benutzten nur die reichsten Erze; im ersten Jahrhundert v. Chr. hörte der Betrieb auf.

---

1) Karsten, System der Metallurgie I.

2) Hist. nat. de Languedoc II.

Strabo (Geogr. 9. 1) sagt: Die Silbergruben Attikas (τὰ ἀργυρεῖα) sind jetzt erschöpft. Wie ihre Ergiebigkeit abnahm, schmolzen die Arbeiter die alten Halden (ἐκβολὰς) und Schlacken (σκωρία) nochmals und erhielten noch reines Silber aus ihnen, denn die Alten hatten sich auf den Hüttenprozeß nicht verstanden (ἀπείρως καμινεύειν). Die Schlacken der Alten, deren Menge in ganz Laurion auf zwei Millonen Tonnen geschätzt wird, werden seit 1865 von einer französischen und seit 1873 von einer griechischen Gesellschaft mit modernen Mitteln aufgearbeitet. Hierbei ist auch etwas mehr Licht und Klarheit darüber geschaffen worden, in welcher Weise die alten Griechen die Silbergewinnung ausführten. Die Aufbereitung der Erze bestand in Handscheidung, Zerstampfen und Waschen; ein Teil ging zum Schmelzen, ein Teil wurde nochmals verwaschen, ein Teil weggeschüttet. In den Resten findet sich noch 4—8 % Blei, 0,2—0,6 % Silber und 7—12 % Zink. Die Schmelzhütten lagen häufig auf Anhöhen, oder auch am Meer, des verstärkten Luftzugs wegen. Die Scheidung war sehr unvollkommen, da man schon in römischer Zeit aus den Schlacken mit Erfolg noch Silber auszog (Strabo 9, 399. Plinius 33, 31 u. 43, 47). Das Verfahren war jedenfalls folgendes: Man schmolz Blei und Silber zusammen aus und trieb das Werkblei ab. „Galena scheidet sich in Blei und Silber", wie Plinius (33, 6. 31) sagt (wenn er aber noch hinzu setzt: „letzteres schwimmt oben, wie Öl auf dem Wasser", so ist das ein großer Irrtum!). Der erste Teil des Schmelzprozesses ging ganz leicht von statten, man erhielt Werkblei und Schlacke. Der Durchschnittsgehalt der letzteren beträgt 10 bis 12 % Blei, was viel weniger ist, als in den alten Schlacken in Spanien und Italien, welche bis 25 % enthalten. Bei den Schmelzarbeiten in Laurion bildete sich neben Werkblei infolge des hohen Zinkgehaltes der Erze Ofenbruch, σποδὸς oder Kadmia, und reines Zinkoxyd, pompholyx. Von den Öfen, in welchen das Treiben vorgenommen wurde, ist nichts erhalten, nur Stücke von Glätte, welche wieder auf metallisches Blei verfrischt wurden (Plinius 33, 6. 35). Das Silber wurde wahrscheinlich noch einem Reinigungsprozesse unterworfen, bevor es in die Münze ging, denn Strabo (IX 400) spricht von „rauchfreiem" (blanken) Silber (Demost. g. Pantaen 28). Auch die Silberschlacken von Feinbrennen (ἀργυρῖτις πέγχρος) reinigte man noch einmal (Photios Lex Sep 271. Pollux 7, 90). Das attische Silber war sehr berühmt wegen seiner Reinheit und athenische Münzen mit der Eule waren sehr beliebt. Von Schmelzöfen hat man eine Gattung niederer Rundöfen aus Glimmerschiefer und Trachytstücken, von

1 m Durchmesser gefunden. Ob diese Schachtöfen Rauchfänge hatten, wie in Spanien, ist unbekannt. Es ist nun als ein besonders glücklicher Umstand zu bezeichnen, daß man eine ganze Menge Tontäfelchen mit eingeritzten Zeichnungen gefunden hat, welche uns über den Bergbau und die verwendeten Öfen aufklären. Diese auf den kleinen Tontäfelchen eingekratzten Ofenzeichnungen[1]) zeigen zwei Arten: einen einfachen, flaschenförmigen, $1^1/_2$ Mann hohen Rundofen mit einer oberen Öffnung für Kohle und Erz, und niedrige, $^1/_2$ Mann hohe, halbkugelige Öfen, mit einem seitlichen Ansatz für Holzfeuerung, welche offenbar die Treiböfen vorstellen. Als Brennstoff diente grünes Holz und Holzkohle. Die Öfen wurden zweifellos mit Blasebälgen betrieben, welche Homer schon kannte (vergl. Theophrast 393. Dioscor V. 85). Zum Verschmelzen des Steines und der sandartigen aufbereiteten Silberschliche waren sie unbedingt nötig. Die Erzeugung des silberhaltigen Bleies, d. h. also das Schmelzen des Bleierzes und das Treiben des so erhaltenen Werkbleies geschah demnach schon im alten Griechenland in zwei verschiedenen Öfen.

Interessant ist nun, daß kürzlich ein Chinese Yang Tsang Woo[2]) über die Silbererzeugung in der Mongolei durch die Eingeborenen berichtet, wobei sich herausstellt, daß die Erzeugung von Werkblei aus Bleiglanz und das Abtreiben in ganz ähnlichen primitiven Öfen vorgenommen wird, wie sie die griechischen Abbildungen zeigen. Zweifellos ist der Prozeß dort ebenso ausgeführt worden. Das Erz wird zunächst geröstet und zwar in einem durchbrochenen runden Steinmantel von 1,5 m Höhe und 1,8 m Durchmesser, in welchen Holzkohle und Erz abwechselnd schichtenweise eingesetzt werden. Die Holzkohle wird in Brand gesetzt und die Röstung acht Tage sich selbst überlassen. Der Schmelzofen besteht ebenfalls wie die griechischen aus einem halbkugeligen Gemäuer, wozu hier einfach in der Sonne getrocknete Ziegel verwendet werden. Durch eine Öffnung oben im Gewölbe wird das geröstete Erz und Flußmittel eingestürzt, der Wind, in einem chinesischen Kastengebläse erzeugt, tritt unten an der Rückwand ein. Der Schmelzofen ist nur 0,9 m hoch und hat 30 cm inneren Durchmesser. Das Röstgut kommt im Ofen auf eine Lage von Holzasche, als Flußmittel und Zuschlag dient die Sohle vom Treibofen, welche sehr viel Bleiglätte enthält. Ist das Blei ausgeschmolzen und hat man die Schlacke durch ein Stichloch

1) J. Binder, Laurion, die attischen Bergwerke im Altertum 1895.
2) Transact Amer. Inst. Min. Eng. 1902.

abgelassen, so gießt man Wasser auf das Blei und hebt das Werkblei als Kuchen aus. Der Treibofen ist ebenfalls halbkugelig, er hat 0,9×1,2 m Grundfläche und 0,75 m Höhe, der eigentliche Treibherd mißt nur 45×30×20 cm. Holzasche bildet den Herd, darauf kommt das Werkblei in Stücken, Holzkohle wird oben auf das Gewölbe gebracht und angezündet. Man treibt 50 kg Blei in 10 Stunden; das Silber ist, trotz des primitiven Verfahrens, 995 Tausendstel fein.

Daß die Alten in ähnlicher Weise verfuhren, zeigen auch die Reste des bei Arles in den Pyrenäen gefundenen römischen Schmelzofens. Auch hier wurde Erz und Holz schichtenweise in den Schmelzofen eingetragen und letzteres angezündet. Werkblei floß am Boden durch ein offenes Auge mit der Schlacke aus, wurde hier aber in kleinen Tiegeln, deren man mehrere gefunden hat, abgetrieben. In England hat man mehrere kleine, in der Erde liegende Herde gefunden, die zum Bleischmelzen dienten; in der Schlacke befanden sich noch Holzkohlenstückchen. Auch einen aus Sandstein hergestellten Treibherd hat man aufgedeckt.

Durch die Völkerwanderung sind jedenfalls die meisten Betriebe eingegangen. Von der Silbergewinnung, wie sie schon im 7. und 8. Jahrhundert (Böhmen, Sachsen, Elsaß) wieder aufgenommen wurde, wissen wir über den technischen Betrieb nichts; dagegen erhalten wir durch die Schriften von Agricola[1]), Mathesius[2]) u. a. genauen Aufschluß über den Stand der Metallurgie um das Jahr 1500. Die einzige bis dahin angewandte Methode bestand immer noch darin, das Silber aus den verschiedenen Erzen auf irgend eine Weise im Blei anzusammeln. Deshalb hat Mathesius (Sarepta 1578) nicht unrecht, wenn er sagt: „Denn es (Blei) gehört freilich auch ins teglich brod zu vnser grossen notdurfft / weil man one bley kein erz zu gut machen kan." Nach seiner Ansicht haben auch die Israeliten im alten Testament „wie der spruch Jeremiae 6 klerlich aussweiset/ jren ertzen bley zugesetzt vnd fürgeschlagen / vnd die silber übers bley gestochen / vnd darnach durchs geblese im fewr wider von den wercken geschieden /." Nach dem ältesten „Bergwerks-Büchlein" von 1505[3]) waren bei der Silbergewinnung folgende die „Zusetz auf silber ertz: Frisch bley / hert bley / glet / hert / floss kupffer schlacken/ steyn koln vnnd gekürnt frisch bley." Dazu wird erklärend bemerkt:

1) Georg Agricola, De re metallica 1556. Vom Bergwerck XII Bücher. De natur fossil. u. a.

2) Joh. Mathesius, Sarepta oder Bergpostille 1578.

3) v. Dechen, Brasserts Z. f. Bergrecht 1885.

Frisch bley ist / das vorhin nit gebraucht ist / Hert bley vnd glet ist das bley / das von silber gescheyden wirt, wenn man abtreibt /. Hert ist die aschen, damit der treibhert gemachet ist." Nach Agricolas Angabe werden gediegenes Silber, auch Abfälle im eisernen „pfenlin", in Tiegeln oder Töpfen im Probierofen verschmolzen, „die thundt darzu: zu ein teil des gediegen sylbers / drey teil gestossen gletts/ soviel teil herdt pleys / einen halben teil glantz / vñ ein wenig saltz/ vnd eisen hammerschlag." Der erhaltene Bleikönig wurde abgetrieben; der Stein und die Schlacke hiervon gingen zum Verschmelzen mit ärmeren Silbererzen. Ganz reine und reiche Silbererze wurden direkt in den Treibofen gesetzt. Ärmere und mit viel „Bergart" verunreinigte Silbererze beschickte man mit geröstetem Stein und mit Produkten der Treibarbeit und schmolz sie im Schachtofen; auch brachte man etwas Kalkstein in die Beschickung. Ganz arme Silbererze wurden wie Blei- und Kupfererze[1]) behandelt, und der bei der Arbeit fallende Stein nach Art des Bleisteins oder Kupfersteins weiter verarbeitet. Die bei dem ersten Verschmelzen fallenden Werke wurden entweder, wenn sie arm waren, als bleiische Zuschläge angesehen, um sie anzureichern; oder sie wurden, wenn sie reicher waren, vertrieben. Die Verarbeitung der Silbererze im Schachtofen stimmt fast mit dem noch üblichen Verfahren überein. Die zum Schmelzen benützten Öfen waren Schachtöfen, 1,50—1,80 m hoch, 1—1,10 m breit und 1,20—1,35 m lang. Die in Sachsen und Böhmen angewandten Verfahren waren die Schmelzung auf den Stich mit geschlossenem Auge oder die Schmelzung auf den Gang oder über das Holzlein im Krummofen, dessen Auge an der tiefsten Stelle mit einem Vorherde kommunizierte. Das Schmelzen auf die rohe Schicht war in Tirol üblich. Nach Mathesius schmilzt man reiche Erze besser über den Stich, arme aber über den Gang, da man auf letztere Weise mehr Erz mit weniger Kosten durchsetzen könne. Das auf diese Weise durch Schmelzen mit bleiischen Zuschlägen oder durch Saigerung der Kupfers erhaltene Werkblei wurde dann auf einem Treibherde oder im Treibofen mit halbkugeligem Treibhut, abgetrieben, um das Silber zu erhalten. Die älteste Methode war offenbar das Treiben auf dem Herde, welches noch zu Agricolas Zeiten ausgeführt wurde, denn „die Merhern und Kerndter (Hüttenleute von Mähren und Kärnten), die selten mehr als eine Mark Silbers machen", trieben auf offenen Herden mit aufgelegten Holzscheiten und natürlichem Luftzug oder mit Handblasebälgen. Ein wesentlich vollkommeneres

1) Vergl. „Blei" und „Kupfer".

Verfahren war das Treiben im Ofen, welcher überwölbt war oder eine bewegliche Haube hatte, bei dem das geschmolzene Metall auf einer Aschenunterlage ruhte, in welchem der Luftstrom durch ein Gebläse ersetzt war und bei welchem man schließlich, da die direkte Berührung des Brennstoffs dem Treiben hinderlich war, die Feuerung in einen Nebenraum legte und nur die Flamme über das Metallgemisch streichen ließ. Solche Treibherde benutzte man schon damals in Freiberg, in Polen und Ungarn. Der Einsatz betrug 3—500 kg. Bei unreinem Blei machte man im Treibofen Zusätze von Salpeter, Venedisch Glas, Seife usw. Hatte das Silber geblickt, so goß man Wasser auf, (zuweilen auch Bier). Zur Verhütung von Bleivergiftungen „isset der sylberbrenner butyr dass jhm das gifft / welches der tiegel von sich gibet / nicht schade / daß es ist ein sonderliche artzney widers gifft". Die Menge des auf einmal erhaltenen Blicksilbers kann nicht groß gewesen sein, denn Mathesius erwähnt einen Silberblick von 278,5 kg als etwas Besonderes. Das Feinbrennen geschah entweder vor dem Gebläse in einer essenartigen Vorrichtung oder unter der Muffel: man benutzte dabei tönerne, mit Holz- oder Knochenasche gefütterte Gefäße; solche Testschirbel faßten bis 25 kg Silber. Das Treiben und Feinbrennen geschieht jetzt fast noch in derselben Weise. Nach Mathesius war Blicksilber nur 660—875 Tausendstel fein, das Brandsilber 984.

Um das Silber aus kupferhaltigen Erzen und Produkten zu gewinnen, kannte man bis fast zur Mitte des 19. Jahrhunderts nur ein Mittel, nämlich den Saigerprozeß. Wann und wo derselbe zuerst aufkam, ist unbekannt. Das Wort „Saigern" kommt zuerst bei Basilius Valentinus vor. Avicenna (Vinc. spec. nat. VII. 18) im 11. Jahrhundert sagt zwar: Silber wird durch Blei vom Kupfer befreit; es ist rein von Kupfer, wenn es nach dem Schmelzen seine Oberfläche behält; bekommt es Risse in der Mitte, so ist es noch unrein"; ob man aber im 11. Jahrhundert deshalb den Saigerprozeß gekannt hat, bleibt ungewiß. Sicher ist jedoch, daß vor Agricolas Zeiten der Prozeß schon lange ausgeführt worden sein muß, da das Verhältnis des Bleizusatzes nur das Resultat langer Erfahrung sein kann. Der Saigerprozeß zerfiel in drei Hauptarbeiten: das Frischen des Kupfers mit dem Blei, d. h. das Zusammenschmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Blei im Schachtofen, welcher mit einem Vorherd versehen war, aber keinen Stichherd hatte. Man nahm drei Teile Kupfer auf acht Teile Blei, bei reichen Kupfern ein Teil Kupfer auf drei Blei. Die nächste Arbeit war das Saigern, d. h. die

Scheidung des silberhaltigen Bleies aus der Legierung, was auf einem sogen. Saigerherd geschah: dieser bestand aus einer geneigten Rinne aus Stein mit einem davor befindlichen Tiegel. Die Bleistücke wurden auf brennende Holzscheite gelegt. Aus den aufgesetzten 11 Ztr. erhielt man nur 6 Ztr. Saigerblei. Die zurückbleibenden Kienstöcke enthielten noch eine Menge Silber und Blei, sie wurden wiederholt mit Bleizusätzen eingeschmolzen und immer wieder gesaigert. Da man aus silberarmen Kupfern nur schwer das Silber ausziehen konnte, so schmolz man das Kupfer in einem dem Treibofen ähnlichen Spleißofen derart um, daß man im Ofen eine an Silber reichere Kupferschicht erzielte. Wie Agricola und Erker ausdrücklich bemerken, war diese Operation kein Garmachen, sondern eine (sehr kostspielige) Art der Silberkonzentration. Dieses Verfahren war namentlich in Ungarn gebräuchlich. Das nicht verschlackte Kupfer wurde in Scheiben gerissen (d. h. die auf dem flüssigen Kupfer durch Abkühlen entstandene feste Haut als Metallscheibe abgehoben) und dann zu Frischstücken verschmolzen. Man setzte nur vier Stück auf einmal auf einen Saigerherd. Die schließlich zurückbleibenden Kienstöcke wurden in besonderem Ofen mit scharfem Feuer „gedörrt", um das rückständige Blei zu entfernen, und schließlich auf Garkupfer verschmolzen. Dieser Prozeß hat sich bis ins 19. Jahrhundert fast in genau derselben Form erhalten. Die Methode war äußerst mangelhaft, man erhielt eine Menge verschiedener Nebenprodukte, deren Aufarbeitung kein Ende nahm. Das Ausbringen des Silbers war sehr gering, 87 % gingen nur in das Saigerblei, 13 % blieben in den Kienstöcken. Das Saigerblei enthielt 2—3 % Kupfer; umgekehrt verschlechterte der Bleirückhalt die Qualität des Kupfers. Das Verfahren war sehr langwierig und kostspielig. Lampadius berechnet die Kosten des Saigerns am Anfang des 19. Jahrhunderts zu 664 ℳ pro Tonne Kupferraffinad. Ärmere Kupfersorten waren deshalb nicht saigerwürdig. Karsten gibt als untere Grenze des Silbergehaltes 0,28 % (bei einem Silberpreis von 180 ℳ das kg) an. Es ist klar, daß ein so unrationelles Verfahren bald verschwand, als ein besseres (die europäische Amalgamation) gefunden war.[1]) — Das Saigerblei wurde, wenn es reich genug war, direkt abgetrieben, andernfalls wieder beim Frischen verwendet.

In der Periode von 1500—1800 blieb in Europa fast bis zu Ende des 18. Jahrhunderts der Stand der Metallurgie des Silbers

1) In Mansfeld 1831, in Ungarn 1829.

derselbe, wie eben geschildert; dagegen war in Amerika auf den kurz vorher entdeckten reichen Silbergruben in Mexiko Mitte des 16. Jahrhunderts ein neuer Silbergewinnungsprozeß in Aufnahme gekommen, die Amalgamation, welche sehr bald weite Verbreitung fand. Der Amalgamationsprozeß wurde 1757 von Barthol. de Medina in Pachuca auf der Hacienda de beneficio Loreto erfunden und seit 1566 im Großen ausgeführt. Pero Fernandes de Velasco, welcher die Silbergewinnung in Mexiko gelernt hatte, brachte dieselbe 1571 (oder 1574)[1]) nach Peru. Im allgemeinen ist der Prozeß auf Mexiko und Südamerika beschränkt geblieben, dort ist derselbe aber auch heute noch im Gebrauch und hat trotz mancher Nachteile noch nicht verdrängt werden können. Ein ansehnlicher Teil der Silberproduktion der Welt wird noch jetzt nach diesem sogenannten Patioprozeß oder Haufenamalgamation gewonnen. Das Verfahren eignet sich hauptsächlich für Silbersulfide. Die Erze wurden in einer Arrastra, d. h. einer Schleppmühle, durch Umherschleifen schwerer Steine durch Maulesel fein zerkleinert. Dann wird das Erzmehl auf einem großen Amalgamierhof „Patio“ ausgebreitet und Kochsalz, Magistral[2]) und Quecksilber durch fleißiges Umschaufeln darunter gemischt. Seit 1793 wurden Maulesel dazu verwendet, die zur Umsetzung des Silbers nötigen Chemikalien durch Eintreten unterzumengen, und haben bisher durch Maschinen nicht ersetzt werden können. Bei der in dem Erzhaufen vor sich gehenden Reaktion (der chemische Vorgang ist immer noch strittig) bildet sich Silberamalgam, welches später durch Verwaschen vom Erzmehl getrennt wird. Durch Destillation wird Silber und Quecksilber geschieden. Der Magistral wurde anfänglich durch Rösten von Kupfer- und Eisenpyriten gewonnen und enthielt wechselnde Mengen Kupfersulfat.[3]) Jetzt setzt man direkt Kupfersulfat zu, und zwar pro Tonne Erz 4—6 kg, neben 40—60 kg Kochsalz und für jedes kg Silberinhalt 8 kg Quecksilber. Der ganze Prozeß ist unvollkommen, bei dem großen Brennmaterialmangel und sonstigen lokalen Verhältnissen aber der einzig mögliche. Durch die Einführung der Maultierarbeit 1793 wurden 75 % an Arbeitskosten gespart, trotzdem ist das Verfahren teuer. Der ganze Prozeß dauert 3—6 Wochen; die Quecksilberverluste, mechanische und chemische, betragen 10—20 %,

---

1) Er erbot sich 1571 zur Ausführung, welche 1574 stattfand.

2) Unreines Kupfersulfat.

3) Ob Medina schon Magistral zugesetzt hat, ist nicht sicher, Acosta erwähnt 1590 nichts davon.

durchschnittlich das $1\frac{1}{2}$fache des ausgebrachten Silbers; das Ausbringen des Silbers schwankt je nach der Natur des Erzes zwischen 60—80 %.[1]) Die Kosten für die Verarbeitung werden zu 54 ℳ, früher zu 100 ℳ[2]) angegeben, was für 1 kg ausgebrachtes Silber 54,40 ℳ ausmacht, also mehr beträgt als die Hüttenkosten des trockenen Weges.

In Peru wurde früher gediegenes Silber aus Erzen durch Ausstampfen mit Quecksilber in steinernen Mörsern extrahiert, eine Methode, welche 1640 Alonso Barba schon beschreibt. Auch jetzt findet in Mexiko, Chile, Peru eine solche direkte Amalgamation in der Arrastra, der Schleppmühle, in geringem Umfange noch statt. Der Patio-Prozeß verbreitete sich sehr schnell, schon 1562 war in Zacatecas auf 35 Hütten die Amalgamation im Betrieb, und 1785 bis 1789 wurde nach Humboldt 78 % der Mexikanischen Silberproduktion durch Amalgamation gewonnen. Nebenbei bemerkt, soll Bartolomé de Medina die Kenntnisse, daß sich Silber durch Quecksilber und Kochsalz aus seinen Erzen gewinnen lasse, aus Spanien mitgebracht haben. Tatsächlich war ein ähnliches Verfahren schon vorher in Europa bekannt, da Biringuccio 1540 in seiner „Pyrotechnica" angibt, daß Silbererze auf kaltem Wege unter Zusatz von Eisenvitriol, Grünspan, Quecksilbersublimat, Kochsalz und Essig zu gute gemacht werden können. 1590 erfand der Priester Alvaro Alonso Barba zu Potosi die warme Amalgamation in kupfernen Kesseln (nach anderen Angaben 1609). In einem 1640 von Barba verfaßten Buche „El arte de los metallos" (deutsch 1676) wird genau das Verhalten der einzelnen Metalle bei der Amalgamation besprochen. Seine Vorschläge blieben jedoch zunächst unbeachtet. Erst Ende des 18. Jahrhunderts kam der von Barba erfundene Cazo-Prozeß[3]), durch deutsche Matallurgen modifiziert, zu größerer Bedeutung. C. v. Born in Wien veröffentlichte 1786 seine Versuche „Über das Anquicken der Erze"; er hatte die chlorierende Röstung der Silbererze eingeführt und diese mit der Amalgamation in kupfernen Kesseln verbunden. Das erste große Amalgamationswerk wurde 1786 in Glashütte bei Schemnitz in Ungarn angelegt; man quickte in kupfernen Kesseln warm an. 1787 wurde auch in Joachimsthal ein neues Amalgamationswerk errichtet. Gellert in Freiberg versuchte es, die Erze kalt anzuquicken, und

1) Die Hacienda de Lucca gibt allerdings 1899 93,75 % an.

2) pro 1 Tonne Erz.

3) Freibergs Berg- u. Hüttenwesen 1883.

zwar in Holzgefäßen, und erzielte dabei gute Resultate. Hieraus entwickelte sich die sogenannte „Europäische Fässeramalgamation". Nach dem Vorschlage von Rupprecht wurde die Amalgamation des chlorierend gerösteten Silbererzes in horizontal gelagerten drehbaren Fässern vorgenommen. 1787 erhielt die untere Muldener Hütte ein Amalgamierwerk; 1790 wurde dann das Amalgamierwerk auf der Halsbrückner Hütte angelegt; dasselbe wurde 1792 vom Feuer zerstört, neu errichtet und galt als Musteranstalt für die europäische Amalgamation, welche von hier aus nach Mansfeld (1831), Ungarn, Rußland, selbst nach Amerika verpflanzt wurde Da die Amalgamation nur wenig Brennmaterial erforderte, so war deren Einführung damals für die sächsischen Hütten von großer Bedeutung; sie wurde 1857 außer Betrieb gesetzt, da sie mit den Fortschritten der Neuzeit im Schmelzen nicht mehr konkurrieren konnte. An anderen Orten wurde sie verdrängt durch Laugerei, in Amerika durch die Pfannen-Amalgamation. Sie ist nur noch im Betrieb in Arany-Idka in Ungarn. In Freiberg betrug der Quecksilberverlust auf 100 Teile Silber 22 Teile, der Silberverlust 3—4½ %. Man röstete Erze mit einem Kochsalzüberschuß, reduzierte das entstandene Chlorsilber durch Eisen bezw. Kupfer und setzte einige Stunden später Quecksilber hinzu zur Amalgamation des Silbers. Diese Methode wurde außer für Erze auch zur Verarbeitung silberhaltiger Steine, Speisen, Schwarzkupfer benutzt; so ersetzte die Amalgamation der Kupfersteine in Mansfeld von 1832 bis 49 die Saigerung der Schwarzkupfer, es wurden aus dem Kupferstein 88—89 % des Silbers ausgebracht. Auf der Stephanshütte in Ungarn amalgamierte man Schwarzkupfer. Die Gesamtkosten der Amalgamation von Erzen wird von der Mettacam Mill 1869 zu 124 ℳ pro Tonne angegeben.

Die Veränderungen, welche das Schmelzverfahren in der Periode von 1500—1800 erfahren hat, sind von weniger einschneidender Bedeutung. In Sachsen[1]) war am Anfang dieser Periode der Betrieb noch sehr einfach; man verschmolz die silberhaltigen Erze unter Zuschlag von Bleierz und zugebranntem (d. h. in Stückform geröstetem) Rohstein, welchen man nach einem von Barthel Köhler erfundenen Verfahren (1555) aus silberhaltigem Schwefelkies erschmolz, auf Werkblei, trieb letzteres ab und gab die fallende Glätte zum Schmelzen zurück. Das bei diesem Verfahren vor-

1) Freibergs Berg- u. Hüttenwesen 1883.

gelaufene Blei ging fast gänzlich verloren, zum größten Teil durch Verflüchtigung. Die Schlacken aus jener Zeit sind aber so silberarm, daß eine Verarbeitung derselben nicht mehr lohnt. Dies ist nur zu erklären durch sorgfältige Auswahl der Erze und große Brennstoffvergeudung beim Schmelzen. Bei gesteigerter Produktion hatte deshalb der Brennholz- und Holzkohlenverbrauch in der 2. Hälfte des 18. Jahrhunderts erschreckend zugenommen, so daß die Einführung der Amalgamation sehr wesentlich war. 1585 wurde durch denselben Barthel Köhler das Schmelzen in Hochöfen eingeführt. In Joachimsthal hat 1561 „Christoff Krumpholtz / einer vom Rath / die nützlich arbeit / dass ertzbrennen / hie angericht / daran man fasst halb bley / kol / vnnd hüttenkost ersparet / darum̄ man nun gering ertz auch kan zu gut machen“ (Mathesius). Ist vielleicht dieselbe Erfindung, wie die von Köhler. 1635 hatte man in Freiberg schon Versuche gemacht, Steinkohlen zu verwenden. 1820 brauchten die Hütten 2000 t Steinkohle, aber nur zum Rösten von Erz. Die Einführung des Koks an Stelle der Holzkohlen bei Schachtöfen gelang erst nach gründlicher Veränderung der früher sehr primitiven Gebläse (Balgenkünste, Kastengebläse); 1823 war die Umwandlung vollendet. Von Bedeutung für die Vervollkommnung des Schmelzwesens war die Errichtung der General-Schmelz-Administration 1710, wodurch der ganze Betrieb auf den aus dem 13. Jahrhundert stammenden Muldener und der 1612 gegründeten Halsbrücker Hütten vereinigt wurde. Am Harz hatte man im 16. Jahrhundert, speziell für strengflüssige Erze, die Öfen erhöht und benutzte 3,6 m hohe „Hoheöfen“, während die sonstigen Schachtofen nur halb so hoch waren. Bis 1620 waren noch lederne Balgengebläse im Gebrauch, welche dann durch wirksamere hölzerne Kastengebläse ersetzt wurden. Die Treiböfen hatten um diese Zeit[1]) am Harz noch gemauerte feste Gewölbe, aber daneben auch eiserne Treibhüte, die Feuerung befand sich noch im Treibraum. Treiböfen mit getrenntem Feuerraum wurden erst 1712 am Harz eingeführt.

In Europa waren Flammöfen zum Rösten und Schmelzen von Erzen (außer zum Treiben) bis um das Jahr 1700 unbekannt. Dagegen waren solche um diese Zeit in Mexiko bereits in Gebrauch, denn Alonso Barba führt 1640 unter den 4 Arten, nach welchen man Erze schmelzen könne, an, daß man Reverberieröfen mit rundem Herde benutze, wenn man Erze nur durch die Flamme

1) Löhneyß, Bericht v. Bergwerk 1617.

schmelzen wolle. Die Öfen waren wie Treiböfen, wurden auch als solche benutzt, dienten hauptsächlich zum Verschmelzen reicher Gold- und Silbererze, wobei man zuerst Blei im Herde einschmolz.[1]) In Europa benutzte man allein Schachtöfen. Erst 1698 sollen in England Flammöfen zum Schmelzen von Blei- und Kupfererzen eingeführt worden sein.[2])

Um die Mitte des 17. Jahrhunderts waren auf den sächsischen Hütten neben den backofenartigen Röstöfen schon solche mit getrenntem Röst- und Feuerraum im Gebrauch[3]); im Treibofen dagegen hatte man den Feuerraum noch nicht abgetrennt. Zum Schmelzen von Silbererzen, namentlich armen, wendete man hauptsächlich Hochöfen an. 1713 wurde in Goslar ein Flammofen erbaut, in welchem die Röstarbeit stattfand; daneben existierten aber auch noch die backofenartigen Röstöfen weiter.[4]) Ende des 18. Jahrhunderts ging man beim Verschmelzen von silberhaltigen Bleierzen zur Niederschlagsarbeit über (am Harz 1773, Schlesien 1786) und Koks wurde als Hochofenbrennmaterial eingeführt (vgl. Blei).

1530 wurde zu Brixlegg in Tirol der sog. Abdarrprozeß zur Gewinnung des Silbers aus Kupferprodukten erfunden, er wurde hier 1788 durch Amalgamation ersetzt und stand ferner in Zalathna in Siebenbürgen von ca. 1650—1865 in Betrieb. Es wurde silberhaltiges Kupferblei vom Steinschmelzen gesaigert und die Kienstöcke immer wieder mit ungeröstetem Kupferbleistein durchgesetzt. Schließlich hielt das Kupfer doch noch 0,1 % Silber.

Eine ganz andere Entwickelung als in dem ganzen Zeitraume bis 1800 hat die Gewinnung des Silbers im 19. Jahrhundert genommen. Teilweise sind ältere Methoden wesentlich verbessert worden, teilweise haben ganz neue Methoden in die hüttenmännische Praxis Eingang gefunden. Der Umschwung fand aber erst nach dem Jahre 1830 statt. Um diese Zeit war der Stand der Metallurgie des Silbers folgender. Bei der Silbergewinnung durch Schmelzarbeit setzte man reine Silbererze direkt in den Treibofen; andere schmolz man mit Bleiglanz; der Bleistein wurde öfter mit Blei und Glätte durchgeschmolzen, der an Kupfer reiche Stein auf Schwarz-

---

1) Barba berichtet auch, daß die Eingeborenen in Mexiko Schachtöfen mit natürlichem Luftzuge zum Verschmelzen von Silbererzen benutzt hätten, wobei Blei bezw. Bleierze als Ansammlungsmittel diente, welches dann abgetrieben wurde.

2) Calvör. II, 170.

3) Balth. Rößler, † 1673, Bergbauspiegel.

4) Schlüter 1738, Unterricht v. Hüttenwerk.

kupfer verschmolzen und dieses gesaigert (Harz): anderwärts erhielt man sofort silberhaltige Werke. Beim Verschmelzen der Silbererze mit Kupfererzen erzeugte man Rohkupfer und saigerte dieses (Mansfeld), oder man schmolz die gerösteten Erze mit geröstetem Bleiglanz zu Werkblei und Kupferstein, und verarbeitete den Stein mit Blei und Bleierzen im Ofenschacht (Verbleiungs- oder sächsische Arbeit, und Eintränkarbeit; Sachsen, Böhmen, Ungarn), oder man verarbeitete den Kupferstein mit Blei und Bleierzen in Verbindung mit Saigerung (Abdarrprozeß, Siebenbürgen). Sobald bei diesen Schmelzprozessen Silber an das Kupfer kam, war die Gewinnung des ersteren mit großen Kosten verbunden, da Blei ein unvollkommenes und kostbares Scheidungsmittel war. Für stark goldhaltiges Silber blieb aber kein anderer Weg, da die Amalgamation Gold aus dem Rohkupfer nur unvollständig ausbrachte. Beim Treiben ging noch die ganze Menge des silberhaltigen Bleis durch den Treibofen, wodurch in Deutschland eigentlich erst Blei mit 0,02 % Silber treibwürdig war. Man trieb bis zum Blicken (Silber mit ca. 95 %), nur in Ungarn und Siebenbürgen direkt auf Brandsilber. Das Feinbrennen geschah vor dem Gebläse, in oder unter der Muffel oder im Flammofen mit beweglichem oder festem Herde. Der englische Treibherd war also bereits eingeführt. Neben dem Schmelzen war die einzige andere Gewinnungsmethode die Amalgamation. Die amerikanische Amalgamation wurde trotz der besprochenen Mängel ebenso verwendet wie früher; nur erwärmte man manchmal das Erzgemisch zur Beförderung der Reaktion in Öfen, was schon Acosta 1590 empfohlen hatte. Dagegen hatte sich die Europäische Amalgamation am Anfange des Jahrhunderts zu einem sehr einfachen, vollkommenen Prozesse zur Extraktion des Silbers aus Erzen und Hüttenprodukten herausgebildet. Bei seinen Versuchen 1780—84 hatte von Born Rohsteine mit Salz unter Zusatz von Kalk geröstet und nachher warm in kupfernen Kesseln amalgamiert; dieser Prozeß war schon eine wesentliche Verbesserung der amerikanischen Amalgamation, die weitere Vervollkommnung erhielt das Verfahren durch Verwendung der Holzfässer unter Zusatz von Kupfer zum Quecksilber durch Gellert in Freiberg, und weiter durch Ersatz des Kupfers durch Eisenplatten durch v. Charpentier. Die Fässeramalgamation gestattete das Silber bis auf 0,004 % auszuziehen, sie war daher allgemein verbreitet zur Verarbeitung von Steinen, Speisen, Schwarzkupfer. Nach 1830 stand dieser Prozeß noch eine Zeit lang in Blüte; von 1832—49 wurden die Mansfelder Kupfer auf der

Gottesbelohnungshütte auf diese Weise entsilbert. Durch Einführung der billigeren Laugemethoden, der Elektrolyse und verbesserter Schmelzverfahren verschwand die Amalgamation langsam. 1857 wurde die berühmte Amalgamieranstalt auf der Hütte zu Halsbrücke eingestellt. Auch die amerikanische Amalgamation hat an Bedeutung verloren. Neben dem Patioprozeß wurde in geringem Maßstabe für reiche Erze der 1590 von Barba erfundene Cazoprozeß betrieben; er besteht in einer Behandlung der Erze mit heißer Kochsalzlösung unter Zusatz von Magistral und Quecksilber in einem Gefäß mit kupfernem Boden. Nach Angaben von Dupont 1843 wurden von dem in Mexiko gewonnenen Silber 82 % nach dem Patio-, 8 % nach dem Cazo- und 10 % durch Schmelzprozesse gewonnen; im Jahre 1871 nach Laur: 71 % nach dem Patioprozeß, 16 % durch Fässeramalgamation, 10 % durch Schmelzung und 3 % durch den Cazoprozeß. Im Jahre 1897 dagegen liefern in Mexiko Amalgamation und Laugerei zusammen noch nicht ein Drittel nur in Bolivia stehen die alten Methoden noch an erster Stelle.

Als 1859 die reichen Silbererze des Comstock-Ganges aufgefunden waren, kamen in Nevada zwei neue Amalgamationsmethoden auf: der Washoe- und der Rees-River-Prozeß oder die Pfannenamalgamation. Bei ersterem, welcher hauptsächlich die Erze des Comstock-Lode mit gediegenem Silber verarbeitete, wurden die Erze ungeröstet, bei dem anderen geröstet angewendet. Die Erze werden in der „Pfanne", einem runden, konischen Gefäße von 1,2—1,8 m Durchmesser, durch einen um eine senkrechte Spindel beweglichen Läufer mit Schuhen zerkleinert und gleichzeitig amalgamiert; zur Beförderung der Zersetzung werden Chemikalien, meist Salz und Kupfervitriol zugesetzt. Das Amalgam wird gesammelt und abdestilliert. Der Washoeprozeß kam 1861 in Betrieb. Es werden durch denselben im Durchschnitt nur 70—80 % des Silbers ausgebracht, durch den Rees-River-Prozeß etwas mehr, bis zu 97 %. Setzt man bei der Operation Chemikalien zu, so steigt das Ausbringen von 80—85 bis auf 96—98 %. Ende der 60er Jahre gewann man in Nordamerika das ganze Silber nur nach dem Washoeprozeß und durch die Hyposulfitlaugerei; die Wichtigkeit des Prozesses nahm mit der Auffindung der Silber-Blei-Gruben von Leadville ab und er hat in den letzten 15 Jahren seine Bedeutung verloren. In Copiapó und Antofagasta in Chile ist seit 1862 der Kröhnkeprozeß in Anwendung, bestehend in einer Fässeramalgamation mit Zusatz von Kupferchlorür als Magistral. Infolge des raschen Ausbringens und

geringer Verluste ist dieses Verfahren das vollkommenste unter den amerikanischen Amalgamationen. Einen noch anderen Amalgamationsprozeß benutzen die bekannten Gruben Huanchaca und Guadalupe bei Potosi in Bolivia, es ist dies der Franke-Tina-Prozeß, eine Kombination von Cazo- und Pfannenamalgamation, welche mit sehr geringen Quecksilberverlusten arbeiten soll.

Dem Amalgamationsprezeß machte zuerst erfolgreich Konkurrenz die Kochsalzlaugerei von Augustin in Eisleben. Sie beruht auf der Tatsache, daß Chlorsilber in konzentrierter Kochsalzlösung als Natrium-Silber-Chlorid in Lösung geht, und hieraus Silber durch Kupfer als Metall ausgefällt werden kann. Die Tatsache der Löslichkeit wurde durch Wetzlar festgestellt; Augustin führt dann den nach ihm benannten Prozeß zur Extraktion des Silbers aus chlorierend geröstetem Kupferstein auf den Mansfelder Hütten 1843 ein, wo derselbe bis 1848, neben der Amalgamation, in Betrieb stand. Die Verluste der Kochsalzlaugerei waren um 25 % geringer als bei der Amalgamation, sie sanken von 0,063 % auf 0,047 % und betrugen noch 8,55 % vom Silbergehalt. Hier in Mansfeld wurde der Augustinprozeß schon 1849 verdrängt durch den Ziervogelprozeß. Ziervogel hatte 1844 nachgewiesen, daß die Entsilberung des Mansfelder Kupfersteins durch geschickt geleitete, nur oxydierende Röstung und nachherige Auslaugung des Silbersulfates mit Wasser noch vorteilhafter als nach der Augustinschen Methode bewirkt werden könne. Der Prozeß war nur durch die technische Ausbildung des Röstprozesses möglich, ließ aber an Schärfe des Silberausbringens nichts zu wünschen übrig. 1849 gelangte deshalb die Ziervogelsche Wasserlaugerei zur alleinigen Einführung. Die Augustinsche Kochsalzlaugerei wurde auch in Freiberg zur Extraktion von Kupfersteinen benutzt, steht in Kapnik (Ungarn) in Verbindung mit dem Pateraprozeß noch in Betrieb und ist für silberhaltiges Schwarzkupfer in Neusohl (Ungarn) bis 1893 benutzt worden. Die Ziervogelmethode hat namentlich im Mansfeldschen eine fortschreitende Vervollkommnung erfahren, was folgende Betriebszahlen zeigen: Im Garkupfer blieben 1849: 0,0504 % Silber, 1851: 0,0441, 1853: 0,0264, 1855: 0,0251, 1857: 0,0227, 1859: 0,0229, 1861: 0,0215 %. Bis zum Jahre 1858 bestand ein Teil des Röstgutes aus Rohstein mit 58 % Kupfer, bis 1874 aus Spurstein mit 64—65 % Kupfer (dessen Rückstände auf Schwarzkupfer verschmolzen wurden), von da ab aus einem Stein mit 74—76 % (dessen Rückstände auf Raffinad direkt verarbeitet werden). Der Silbergehalt im Stein be-

trägt 0,44—0,46 % Silber. Der fein zerkleinerte Stein gelangt zur Röstung, welche in eine Vorröstung, ausgeführt in „Bäckeröfen", und eine Gutröstung in zweiherdigen Flammöfen, zerfällt. Das Laugen geschieht in Fässern mit doppeltem Boden. Die Laugerückstände werden einer Nachröstung unterworfen und das entstandene Silbersulfat wieder ausgelaugt; dann werden die Laugerückstände mit 10 % Steinkohlen gemischt, getrocknet und in englischen Raffinieröfen auf Raffinadkupfer verarbeitet, welches dann gegen 0,022—0,025 % Silber hält. Aus der silberhaltigen Lauge wird in Fällbottichen das Silber durch Kupfer niedergeschlagen, das Zementsilber ausgewaschen, in Kuchen gepreßt, getrocknet und in Graphittiegeln eingeschmolzen, wobei sofort Feinsilber erhalten wird. Das Ausbringen aus dem Stein beträgt 92 %; 7 % gehen durch Verflüchtigung in den Flugstaub, 1,2 % Silber bleiben in den Rückständen. Der Ziervogelprozeß steht noch in Anwendung auf der Gottesbelohnungshütte bei Hettstedt, zu Argo bei Denver (Colorado) und in Swansea (England). In einzelnen Fällen hat man auch eine Kombination des Ziervogel- und Augustinprozesses benutzt (Argo), d. h. die Rückstände von der Ziervogellaugerei wurden mit Kochsalz weiterbehandelt

Ein anderer verbreiteter Laugeprozeß ist der Pateraprozeß, er besteht in der chlorierenden Röstung silberhaltiger Erze und dem folgenden Auslaugen des Chlorsilbers durch Natriumthiosulfatlauge; aus dieser wird das Silber durch Schwefelnatrium als Schwefelsilber ausgefällt. Die Anwendung von Thiosulfaten zum Auflösen von Chlorsilber wurde 1846 von Hauch und 1850 von Percy vorgeschlagen, aber 1858 erst führte Patera das Verfahren auf der Hütte in Joachimsthal in Böhmen im Großen durch. 1860 ersetzte Kiß zu Schmöllnitz in Ungarn das Natriumthiosulfat durch Calciumthiosulfat und fällte das Silber unter Rückbildung des Lösungsmittels durch Schwefelcalcium als Schwefelsilber. Beide Verfahren haben in Europa nur beschränkte Verwendung gefunden, der Pateraprozeß in Joachimsthal und Kapnik (Ungarn), der Kißprozeß bei Nagybanya (Ungarn); die Verfahren sind auf den letztgenannten Plätzen noch in Anwendung. Zu größerer Bedeutung gelangte das Pateraverfahren in Amerika, wo es 1868 in Mexiko, 1874 in Californien, Arizona, 1882—85 auf mehreren Werken eingeführt wurde und (mit Ausnahme von Californien) noch betrieben wird. Namentlich haben dort die Einrichtungen zur chlorierenden Röstung der Erze (auch für die Amalgamation) eine bedeutende Ausbildung erfahren, da die Leistungsfähigkeit der in Europa üblichen Flammöfen nicht genügte. Für das

chlorierende Rösten kommen hauptsächlich in Betracht der 1864 von W. Brückner erfundene rotierende Zylinder, welcher in 24 Stunden ca. 12 t Erz bis auf 85—97 % chloriert, daneben die Zylinderöfen von Hoffmann, White und Howell, hauptsächlich aber der Stetefeldtofen 1866, bestehend aus einem Ofenschacht, in dem das fein zerkleinerte Erz gemischt mit Kochsalz den Feuergasen entgegenfällt, welcher in 24 Stunden 70 t Erz durchsetzt. — Der beim Pateraprozeß erhaltene Schwefelsilberniederschlag wird getrocknet, geröstet und in ein Bleibad im Treibofen eingetränkt. Das Ausbringen des Pateraprozesses beträgt 70—90 % — Anfang der 80er Jahre machte Russel die Beobachtung, daß Natriumkupferhyposulfit mit Leichtigkeit Silber löse und alle Silberverbindungen zersetze. Der Prozeß wird zwar nicht allein für sich angewandt um Erze zu extrahieren, aber er hat in Amerika Verwendung gefunden als Hilfsprozeß für das Pateraverfahren, indem die durch (Natriumthiosulfat) „gewöhnliche Lösung“ ausgelaugten Erze durch eine Nachbehandlung mit (Natriumkupferthiosulfat) „Extrasolution“ erschöpft werden. Durch den Patera-Russelprozeß werden die Erze bis auf 0,008—0,012 % entsilbert.

Eine kleine Menge Silber wird dadurch gewonnen, daß man aus den Kupferchloridlösungen, erhalten durch Auslaugen chlorierend gerösteter Kiesabbrände, die in Lösung gegangenen Silbermengen nach dem Vorschlage von Claudet (1870) mit Hilfe von Jodkalium, Jodnatrium, Jodzink oder Jod ausfällt. In Betrieb stand bezw. steht das Verfahren noch in Oker, Duisburg, Königshütte (O-S.), Atvidaberg in Schweden und Widnes bei Liverpool.

Zu größerer Bedeutung als Laugerei und Amalgamation ist seit ungefähr 15—20 Jahren die Silbergewinnung auf trocknem Wege gelangt. Die seit 1830 gemachten Fortschritte liegen speziell für die Gewinnung des Silbers in den Verfahren zur Anreicherung des Silbers im Werkblei. Die Methode, Silber durch Abtreiben des Bleies zu gewinnen, war, wie schon angeführt, in den ältesten Zeiten gebräuchlich; sie war ebenso schon vor 300 Jahren in Hindostan und Japan üblich. Bis 1833 kannte man jedoch kein Mittel, das Silber in einem Teile des Werkbleies anzureichern, sondern man mußte die ganze Menge des Werkbleies durch das Treiben oxydieren und nachher wieder reduzieren. Durch die hierdurch entstehenden Kosten und Bleiverluste (10 %) begann die Treibwürdigkeit eines Werkbleies erst bei einem Silbergehalte von ungefähr 0,02 % (Oberharz). Der erste Prozeß, welcher gestattete das Silber in einem kleinen

Teile des Werkbleies zu konzentrieren, war der 1833 von Hugh Lee Pattinson erfundene Kristallisationsprozeß. Derselbe beruht auf der Beobachtung, daß geschmolzenes silberhaltiges Blei durch langsames Abkühlen sich in einen festen silberarmen, aus Kristallen bestehenden Teil, und einen silberreichen flüssigen Teil zerlegen läßt. Durch wiederholte Behandlung und Trennung sowohl des silberreichen, wie silberarmen Teiles, erreicht man praktisch eine Grenze, welche bei dem silberreichen bei 2 ½ % Silbergehalt liegt, bei dem silberarmen bei 0,001 %. Das Verfahren wird ausgeführt in einer „Batterie“ gußeiserner halbkugeliger Kessel von 1,5—2,2 m Durchmesser, von denen bis zu 24 in einer Reihe oder einem Kreise angeordnet waren. Hatte sich die eingeschmolzene Bleimenge in Bleikristalle und silberhaltige Mutterlauge geschieden, so schöpfte man ⅞ des Volumens als Kristalle (Achtelsystem), oder nur ⅔ vom Volumen des eingeschmolzenen Bleies (Drittelsystem) in die benachbarten Kessel über; hier fuhr man nach der Schmelzung in derselben Weise fort. Für das ⅔ System waren etwa 13 Kessel erforderlich. Der Pattinsonprozeß liefert ein sehr reines Handelsblei, wie es der Treib- und Frischprozeß nicht liefern kann; er gestattet die Verarbeitung silberarmer Bleisorten bis vielleicht zu 0,005 % Silbergehalt noch mit Vorteil. Der Bleiverlust beim Pattinsonieren beträgt 2 %, einschließlich der Raffination des Bleies vor dem Pattinsonieren 3—6 %, der Brennstoffverbrauch 20—25 % vom Gewicht des Urwerkbleies (Gruner). Infolge der Handlichkeit des Prozesses und der dadurch erzielten Vorteile fand derselbe rasch Eingang in die Praxis und bis 1848 waren fast alle norddeutschen Hüttenwerke mit Einrichtungen für den Prozeß versehen. Bald jedoch mußte der Pattinsonprozeß dem Zinkprozeß von Parkes weichen. Der Pattinsonprozeß hat sich nur auf den Freiberger Hütten bis heute erhalten und zwar in Verbindung mit dem Zinkprozeß; man ist dort durch den Wismutgehalt zur Beibehaltung des Kristallisationsprozesses gezwungen. Man entarmt das Blei bis auf 0,1 % Silber und entsilbert mit dem Zinkprozeß weiter. Eine Abart des Pattinsonprozesses war der Rozanprozeß, bei welchem gespannter Wasserdampf das Umrühren des Metallbades besorgte und die Abkühlung und Reinigung des Bleies förderte; es war die billigste Art des Pattinsonierens. Er stand in Anwendung bei Marseille, New Castle, in Przibram und Eureka.

Schon 1842 hatte Karsten beobachtet, daß Zink, welches mit silberhaltigem Blei zusammengeschmolzen wurde, sich mit dem Silber

verband und als leichter erstarrende Legierung auf dem noch flüssigen, fast silberfreien Blei schwamm. Seine Versuche im Großen führten zu keiner befriedigenden Trennung von Blei und Silber. 1850—53 hatte Parkes aus Birmingham den Zinkprozeß in England, auf den Llanelly Lead Works (1851), zur Ausführung gebracht und damit das größte Aufsehen erregt. Ausgedehnte Versuche wurden nun in Deutschland, namentlich auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz 1852 mit dem Zinkprozesse gemacht, dieselben scheiterten aber an den Schwierigkeiten das Armblei vom Zink zu befreien, das Silber ohne Verluste aus der Zink-Silber-Blei-Legierung zu entfernen und das mit dem Zink abgehobene Blei wieder nutzbar zu machen. Erst 1865 nahmen Pirath und Jung in Commern, und Herbst in Call (Eifel) die Versuche wieder auf; 1867 fand ein Versuch auf der Clausthaler Silberhütte statt. Von dieser Zeit an beginnt die Einführung des Parkesprozesses auch auf den anderen Hütten. Die eigentliche Anreicherung des Silbers zerfällt in zwei Hauptoperationen: die Zerlegung des silberhaltigen Bleies in silberarmes Blei und eine Legierung von Blei, Zink, Silber; und die Umwandlung dieser Legierung in ein silberreiches Blei. Bei unreinem Blei geht der Entsilberung eine Raffination voraus. Man schmilzt die reinen Bleisorten in halbkugeligen Eisen- oder Stahlkesseln, welche 10—50 t fassen ein, zieht die Schlicker (Unreinigkeiten) ab und setzt bei etwa 500° einen Teil des berechneten Zinkzusatses zu; es erfolgt der sogenannte „Kupferschaum", welcher fast alles Gold und Kupfer aufgenommen hat. Nach dem Abheben desselben erfolgt noch ein zweimaliger Zinkzusatz, welcher den eigentlichen „Zinkschaum", die Silberzinklegierung, liefert. Dieser Zinkschaum wird durch Saigern von dem überschüssigen Blei befreit. Das entsilberte Blei hält aber immer Zink zurück, welches unter allen Umständen entfernt werden muß. Die Entfernung des Zinkes machte anfänglich viel Schwierigkeiten: man führte die Entzinkung aus durch Erhitzen mit Chlorblei (Call) oder unter einer Kochsalzdecke (Commern) oder durch Umschmelzen im Schachtofen mit Puddelschlacken (Mechernich), auch durch Erhitzen mit Staßfurter Abraumsalz (Clausthaler Hütte) oder Staßfurter Gewerbesalz (Friedrichshütte); hierdurch wurde der 0,6 bis 0,7 % betragende Zinkgehalt des Armbleies auf 0,004—0,006 % heruntergebracht, aber nur unter großen Zeit-, Brennmaterial- und Metallverlusten. In einfacherer Weise führte das Polen im Entsilberungskessel zum Ziele, ein rationelles Verfahren wurde aber die Entzinkung erst durch die Erfindung des Franzosen Cordurié (1867),

welcher Wasserdampf durch das geschmolzene Metallbad blies. In Havre verwendete man anfänglich eine Pressung von 4 Atmosphären, am Harz nur 1 Atm. Das Wasserdampfverfahren erzeugt eine geringere Menge Oxyde, größeres Ausbringen an Blei als das Polen, und außerdem lassen sich die Oxyde als Farbmaterial verwenden. Antimon wird durch den Wasserdampf in gleich einfacher Weise entfernt. Wie vorteilhaft der Parkesprozeß auch für die Reinheit des entsilberten Bleies war, zeigen Analysen von Lautenthaler Blei, gewonnen nach dem alten Abtreibprozeß, dem Pattinson- und dem Parkesprozeß (1869):

	Abtreiben	Pattinsonprozeß	Parkesprozeß
Kupfer . . .	0,070	0,0374	0,0022
Antimon . .	0,240	0,0016	0,0052
Eisen . . .	0,005	0,0046	0,0007
Zink	0,015	0,0010	0,0008
Blei	99,670	99,9554	99,9919

Die Entzinkung geschieht jetzt in der Weise, daß getrockneter Wasserdampf durch ein Rohr über dem Boden des Kessels eingeführt wird. Den Kessel bedeckt eine Blechhaube mit einem Abführungsrohr für die flüchtigen Oxyde. Luftzutritt wird sorgfältig ausgeschlossen. Nach 2—3 Stunden ist der Prozeß beendet, man zieht den gelben Oxydstaub, bestehend aus Zink- und Bleioxyd, ab und bläst zur Entfernung des Antimons und Arsens 1—2 Stunden bei geöffneter Türe der Haube.

Die Verarbeitung des Zinkschaumes hat zuerst ebenfalls eine Menge Schwierigkeiten geboten. Man versuchte das Zink aus der Legierung mit Chlorblei oder Chloralkalien zu verflüchtigen, man schmolz mit Puddelschlacken im Schachtofen ein (Eifel). Jetzt wird das Entzinken entweder ebenfalls durch Dampf nach Cordurié, oder durch Destillation bewirkt. Im ersteren Falle verwandelt man das Zink in Oxyd und treibt die Silberbleilegierung ab. Bis 1878 wurden die reichen Oxyde auf dem Treibherd eingetränkt, was sehr unbequem und unvorteilhaft war, da alles Zink verloren ging. Man hatte auch die Behandlung des gesaigerten Zinkschaumes mit Salzsäure (Havre) und Schwefelsäure (Clausthal) versucht, im letzteren Falle wurden aber nur 12 % des Zinkes wiedergewonnen. In Friedrichshütte schmolz man den Zinkschaum in schmiedeeisernen Tiegeln mit Gewerbesalz und unterwarf die immer noch sehr zinkreichen Rückstände der Destillation in Stahltiegeln. Darauf wurde im Großen ein Versuch auf Königshütte gemacht, man destillierte

im Muffelofen und erhielt sehr silberarmes Zink und Reichblei mit 3,5—4,1 % Silber. 1873 kam auf Friedrichshütte hierfür ein besonderer Muffelofen mit 48 Muffeln in Betrieb. 1875 wurde der Betrieb eingestellt, weil die Muffeln nicht widerstandsfähig genug gegen das Blei waren und zuviel Reichblei hindurchging. Parkes hatte anfangs in stehenden Eisenröhren destilliert. In Amerika benutzte man schon vor 1870 einen nur ganz kleinen Ofen mit einer Retorte (von Balbach eingeführt) aus Graphit und gewann so den größten Teil des Zinkes in metallischer Form wieder. Die Retorten hatten flaschenförmige Gestalt. Da die Entleerung des Reichbleies Schwierigkeiten machte, richtete 1870 Faber du Faur den Destillationsofen so ein, daß er um eine Achse gedreht, d. h. umgekippt werden konnte. Derartige Kippöfen sind in Amerika allgemein im Gebrauch, in Deutschland wurde nur einer in Mechernich errichtet. Die Retorten fassen bis 350 kg Zinkschaum und werden mit Koks geheizt. Die Destillation geschieht heute ferner noch aus Retorten in feststehenden Öfen, auf einigen Werken auch aus Graphittiegeln (Freiberg, England), in Deutschland aber fast überall aus zylindrischen Röhren, welche zur besseren Haltbarkeit aus feuerfestem Ton mit Graphitfutter (Patent Landsberg 1880) bestehen und in Gasöfen liegen. Die Röhren fassen bis 1 t Zinkschaum, das Reichblei wird hinten abgestochen. Rösing berechnet die Kosten der Zinkschaumverarbeitung im Kippofen zu 37,15 ℳ, im Gasofen zu 25,90 ℳ pro Tonne. Das Corduriésche Wasserdampfverfahren war bis 1878 in Lautenthal im Betrieb; zur Verwertung der dabei entstehenden zinkoxydreichen Produkte wurde 1878 und 1879 die von Schnabel erfundene Behandlung mit Ammoncarbonat angewendet; man erhielt als Produkte schließlich wieder Ammoniak und Zinkcarbonat. Die Kosten betrugen 37,80 ℳ pro Tonne Schaum. Die Destillation liefert aber das viel wertvollere metallische Zink zu viel billigerem Preise. Der Bleiverlust beim Zinkprozeß soll 1—2 % nicht übersteigen, das Silberausbringen entspricht der Probe. Interessant ist ein Vergleich der Kosten der beiden älteren Entsilberungsprozesse mit dem Zinkverfahren (und zwar zu einer Zeit, wo das Zinkverfahren noch wenig ausgebildet war: 1867). Auf eine Tonne Werkblei kommen:

	Kosten	Bleiverlust	Wert der Produkte nach Abzug der Kosten
Abtreiben . .	15,00 ℳ	9 %	312,48 ℳ
Pattinsonieren .	30,00 „	3,5 „	331,64 „
Zinkverfahren .	20,00 „	3,75 „	356,01 „

Die Raffinier- und Entsilberungskosten betrugen auf den Globe-Werken zu Denver in Colorado 1893: 19 ℳ, 1894: 15,96 ℳ, 1895: 16,84 ℳ, 1896: 15,60 ℳ. Sie gingen durch Benutzung des Howardschen Rührers und der Howardpresse 1898 auf 13,80 ℳ herunter. Diese Kosten sind am Mississippi niedriger und noch tiefer an der Küste in Newark, Perth Amboy.

Eine Modifikation des Zinkentsilberns war der Aluminiumzusatz nach dem Vorschlage von Rößler u. Edelmann, es gelingt hierdurch, einen von Oxyden freien Zinkschaum zu erhalten. Das Verfahren stand in Hoboken und Lautenthal in Anwendung, wurde aber bald als unrentabel wieder eingestellt.

Die Verarbeitung des Zinkschaumes versuchte 1886 Rösing durch Elektrolyse; eine Versuchsanlage bestand eine Zeitlang auf Friedrichshütte. Auch in Hoboken bei Antwerpen hat man die Elektrolyse der Zinksilberlegierung versucht. Die Versuche wurden aufgegeben, weil die Elektrolyse in diesem Falle gegenüber den anderen Verfahren keine Vorzüge hatte.

Der Treibprozeß hat in unserem Jahrhundert keine großen Änderungen erfahren; gleich am Anfang wurden die Treiböfen mit Kohlenfeuerung eingerichtet und die bisher allgemein als Herdmasse benutzte Seifensiederasche durch Kalk und Ton, Dolomit, Mergel, später auch durch Zement etc. ersetzt. Das Treiben findet im deutschen Treibofen mit feststehendem Herde statt oder im englischen mit beweglichem Herde; im ersteren Falle treibt man nur bis zur Erzielung von Blicksilber mit 5—10 % fremden Metallen und brennt in Muffeln, Tiegeln oder Flammöfen fein; im anderen Falle kann man direkt auf dem Herde des Treibofens fein brennen. Das feingebrannte Silber enthält noch wechselnde Mengen von Gold, dessen Scheidung bei „Gold" besprochen ist.

Die Gewinnung des Silbers aus Kupfer durch Elektrolyse ist bei „Kupfer" besprochen, die elektrolytische Scheidung des Silbers von Gold und die gleichzeitige Raffination des Silbers (nach Möbius) folgt bei „Gold".

Erwähnenswert sind noch Versuche, Silbererze auf elektrochemischem Wege zu gute zu machen. Becquerel war mit solchen 1837 und 1838 beschäftigt und hat 2000 kg Erz aus Mexiko, Chile, Peru etc. verarbeitet. Seit 1840 sind die Versuche eingestellt. 1868 nahmen Holf und Pioche in Californien das Problem wieder auf, ohne jedoch einen Erfolg damit zu erzielen

Der augenblickliche Stand der Silbergewinnung zeigt, daß die eigentlichen Prozesse der Silbergewinnung stark im Rückgange begriffen sind. Vor 30—35 Jahren wurde in Nordamerika alles Silber durch Pfannenamalgamation oder Hyposulfitlaugerei gewonnen; der Umschwung trat ein nach Auffindung der großen Blei-Silber-Lagerstätten in den Vereinigten Staaten. Der größte Teil des Silbers stammt vom Bleitreiben oder von der Kupferraffination, nur $^1/_{18}$ wird noch durch Laugerei oder Amalgamation gewonnen. Auch in Mexiko beträgt die nach letzteren gewonnene Silbermenge nur noch $^1/_8$ der Produktion. In Australien (Broken Hill) stammt alles Silber aus dem Bleiprozeß. In Deutschland, Spanien wird noch weniger Silber durch die eigentlichen nassen Silberprozesse gewonnen als wie in Nordamerika.

Silberproduktion.

Die Silberproduktion einzelner Länder ist seit 1493 bekannt. Die Produktion von 1493—1900 (in mehrjährigen Perioden) zeigt die Tabelle auf Seite 185.

Zur Silberproduktion[1]) der Jahre 1900 und 1901 trugen bei (nach Mineral-Industry) in Kilogramm:

Nord-Amerika.

	1900	1901
Verein. Staaten	1852564	1855426
Canada	138976	157952
Mexiko	1735698	1715416
Central-Amerika	45000	33346

Süd-Amerika.

	1900	1901
Argentinien	11930	11930[2])
Bolivia	324490	290191[2])
Chile	179552	179552[2])
Columbien	87089	78380
Ecuador	252	2638
Peru	205000	207000[2])

Asien.

	1900	1901
Holl. Ostindien	2292	2292[2])
Japan	58953	58953[2])

Australien.

	1900	1901
7 Staaten	437412	337420

Europa.

	1900	1901[2])
Österreich	39572	39572
Ungarn	20202	20202
Frankreich	14067	14067
Deutschland	168349	168349
Griechenland	31472	31472
Italien	31169	31169
Norwegen	4600	4600
Rußland	3489	3489
Serbien	570	570
Spanien	183802	183802
Schweden	1927	1927
Türkei	13352	2033
England	5936	5194

Andere Länder.

	1900	1901
China, Persien etc.	1500	1500

Summe:

1900	1901
5599216 kg	**5438443 kg**

1) aus eigenem Erz. 2) geschätzt.

Silberproduktion[1]) 1493—1900 (Kilogramm).

	Jahre	Deutschland	Österr.-Ungarn	Rußland	Übriges Europa	Mexiko	Peru	Bolivia	Chile	Verein. Staaten	Andere Länder	Welt
1493—1520	28	308000	672000	—	336000	—	—	—	—	—	1400	1317400
1521—44	24	360000	768000	—	288000	82000	327000	—	—	—	1200	1826200
1545—60	16	310400	480000	—	208000	240000	768000	2930500	—	—	800	4937700
1561—80	20	300000	470000	—	200000	1004000	920000	3035600	—	—	1000	5930600
1581—1600	20	286000	340000	—	200000	1486000	920000	5086700	—	—	1000	8319700
1601—20	20	208000	220000	—	160000	1624000	2068000	4118400	—	—	1000	8399400
1621—40	20	120000	160000	—	260000	1764000	2068000	3443000	—	—	1000	7816000
1641—60	20	130000	160000	—	220000	1904000	2068000	2784000	—	—	1000	7267000
1661—80	20	140000	200000	—	200000	2042000	2068000	2010000	—	—	1000	6661000
1681—1700	20	228000	200000	—	180000	2204000	2068000	1858800	—	—	1000	6739800
1701—20	20	306700	200000	—	160000	3276000	2068000	981200	—	—	1000	6992900
1721—40	20	504000	250000	—	170000	4615000	2068050	865600	20000	—	1000	8493600
1741—60	20	422900	480000	158900	200000	6020000	2068000	1163600	30000	—	1000	10544400
1761—80	20	362000	480000	402000	220000	7328000	2432000	1675000	50000	—	1000	12950000
1781—1800	20	478000	520000	407200	180000	11249000	2568000	1960700	100000	—	1000	17463900
1801—10	10	209100	295000	201500	90000	5538000	1513000	965000	70000	—	500	8882100
1811—20	10	236800	250000	227700	90000	3120000	880000	493000	50000	—	500	5348000
1821—30	10	282400	210000	232600	110000	2648400	580000	423000	60000	—	1000	4547400
1831—40	10	297600	200400	206100	160000	3309900	900000	610000	200000	—	1500	5885500
1841—50	10	360000	306000	195150	450000	4203100	1080000	660000	450000	—	12000	7716250
1851—55	5	244791	175000	85780	360000	2330500	385000	366000	342000	41500	17500	4348071
1856—60	5	312541	158500	86910	650000	2239000	330000	366000	256000	31000	20000	4449951
1861—65	5	341640	182500	86160	605000	2365000	375000	359000	221000	870000	20000	5425300
1866—70	5	445620	199985	81460	610000	2604500	350000	450000	349000	1505000	17500	6613065
1871—75	5	715384	192750	57480	1075000	3009000	350000	1112500	411000	2824000	17500	9763614
1876—80	5	818569	240180	44334	550000	3315992	289770	1260124	551246	5882000	150000	13102215
1881—85	5	1194569	248597	45756	800000	4035964	231476	1515879	780381	5676200	489000	15017822
1886—90	5	813800	261431	58476	850000	5241007	381238	1140116	842757	7186308	956200	17731333
1891—95	5	880208	286590	57883	1200000	7238376	424355	2353406	418992	8466643	3465546	24791999
1896—1900	5	861000	210326	39432	1588240	8389627	818079	1657738	919422	8969850	4227101	27681615

1493—1875: Ad. Soetbeer, Edelmetallproduktion. Gotha 1879.
1875—85: Ad. Soetbeer, Materialien z. Erläut. etc. Berlin 1886.
1885—92: Hauchecorne, Silberkommission. Berlin 1894.
1892—95: A. de Foville, Rapp. au ministre des finances. Paris 1896.
1896—1900: Mineral-Industry.

Von einzelnen Gruben haben geliefert (nach Vogt[2]):

Kongsberg in Norwegen	1624—1897:	905000 kg
Freiberg in Sachsen . . , . . .	1163—1890:	5057000 „
Comstock i. Newada (jetzt fast abgebaut)	1859—1889:	4820000 „
Veta Grande bei Zacatecas (Mexiko) .	1548—1832:	14000000 „
Potosi (Bolivia)	1545—1789:	15000000 „

1) Aus eigenen Erzen. 2) Z. f. prakt. Geolog. 1898, 379.

Von den in voriger Tabelle unter „Übriges Europa“ und „Andere Länder“ zusammengefaßten Ländern lieferten:

	Schweden	Norwegen	England	Frankreich	Spanien	Belgien	Italien	Japan	Australien	Central-Amerika	Argentinien	Columbia
1831—40	8095	65695	—	9160	—	—	—	—	—	—	—	—
1841—50	11068	60585	—	14530	—	—	—	—	—	—	—	—
1851—55	6329	16520	—	47625	—	—	—	—	—	—	—	—
1856—60	5548	32035	183020	136680	—	—	—	—	—	—	—	—
1861—65	5645	16520	186730	172873	—	—	—	—	—	—	—	—
1866—70	5927	18040	139900	200800	—	—	—	—	—	—	—	—
1871—75	3899	18120	62732	194076	40244	—	—	—	—	—	—	—
1876—80	5584	22196	62930	182202	35860	50000	—	80000	—	—	—	—
1881—85	8565	31320	51806	273657	204862	52848	—	106291	39326	200000	51700	88400
1886—90	22004	29100	47732	271012	267552	124359	75856	208084	558706	192492	37298	108998
1891—95	18077	25263	39043	436465	292841	151438	122362	266280	2529250	240615	125958	219986
1896—1900	10157	24732	37596	193705	953360	150000	194193	318247	2535005	241500	56210	291889

Deutschland erzeugte[1]) aus eigenen und fremden Erzen:

Im Jahre	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895
Gesamt-Produktion	309400	319600	367600	406600	403000	402900	444900	489400	449300	444200	392000
Aus einheimischen Erzen	156600	155800	155600	164700	166400	171300	164900	168768	153000	146000	140000
Prozent	51	49	42	41	41,5	42	37	35	34	33	35

ferner	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902
Gesamt-Produktion	428429	448068	480578	467590	415735	403796	430610 kg

Die **Silberproduktion der Welt** betrug im Durchschnitt jährlich:

	kg		kg		kg		kg		kg		kg
1493—1520	47000	1601—1620	422900	1701—1720	355600	1801—1810	894150	1851—1855	886115	1876—1880	2450252
1521—1544	90200	1621—1640	393600	1721—1740	431200	1811—1820	540770	1856—1860	904990	1881—1885	2861709
1545—1560	311600	1641—1660	366800	1741—1760	533145	1821—1830	460560	1861—1865	1101150	1886—1890	3546267
1561—1580	299500	1661—1680	337000	1761—1780	652740	1831—1840	596450	1866—1870	1339085	1891—1895	4958399
1581—1600	418900	1681—1700	341900	1781—1800	879060	1841—1850	780415	1871—1876	1969425	1895—1900	5556323

1) Biedermann, Z. f. Berg-, Hütten- u. Sal.-Wesen 1898.

Die Haupt-Silber-Produzenten lieferten in den Einzeljahren:

	Verein. Staaten	Mexiko	Deutschland	Bolivia	Australien	Welt
1876	933000	601000	139779	—	—	2323779
77	957000	634000	147612	—	—	2388612
78	1089376	644000	167988	—	—	2551364
79	981000	699000	177507	264677	—	2507507
80	942987	701000	186011	264677	—	2479998
1881	1034649	721000	186990	264677	—	2592639
82	1126083	738000	214982	384985	—	2769065
83	1111457	739000	235063	384985	—	2895520
84	1174205	785000	248117	240616	—	2957322
85	124578	772670	309418	240616	25220	2974383
1886	1227141	794033	319598	240616	29403	3028516
87	1283855	904000	367634	237468	6422	3118026
88	1424326	995500	406603	230460	120308	3518526
89	1555486	1335828	403036	230460	144369	3954954
90	1695500	1211646	402945	301112	258212	4180180
1891	1814642	1275265	444852	372665	311100	4450722
92	1804377	1419634	487964	372666	418087	4708815
93	1866595	1380116	449383	424074	637800	5138298
94	1539942	1463361	444213	684418	562263	5182976
95	1441087	1582901	391979	642857	621200	5308279
1896	1819208	1492517	428429	357684	659903	5496178
97	1756004	1681212	448068	326584	500097	5576532
98	1765265	1768501	480578	324490	460881	5575336
99	1776829	1711699	467590	324490	476712	5434353
1900	1852564	1735698	415735	324490	437412	5599216
1901	1855426	1715416	403796	290190	337420	5438443

Diese Tabelle, noch deutlicher die graphische Darstellung der Produktionen auf Tafel VII zeigt, daß die Vereinigten Staaten sich in den letzten 30 Jahren zum größten Silberproduzenten aufgeschwungen haben. Mexiko wurde erst nach 1870 überholt und hat nur 1895 und 1898 Nordamerika um eine Kleinigkeit übertroffen. Die deutsche Produktion wurde 1894 und 1895 von Bolivia, ferner auch von Australien überflügelt, 1901 nimmt Deutschland aber wieder die dritte Stelle als Silberproduzent ein.

Über die frühere Silbererzeugung in Deutschland gibt folgende Tabelle von Soetbeer Auskunft.

In Deutschland sind die Hauptproduzenten an Silber früher nur die Freiberger Gruben und der Oberharz gewesen. Daneben tritt der Mansfelder Bezirk als Silberproduzent auf, welcher in der letzten Zeit jene an Bedeutung überflügelt hat. Der Menge nach am meisten Silber erzeugen augenblicklich die Hütten im Rheinland, meist aus ausländischem Erz. Nach Soetbeer (Edelmetallproduktion, Gotha 1879) zeigt die Silberproduktion Deutschlands von 1493 ab folgendes Bild:

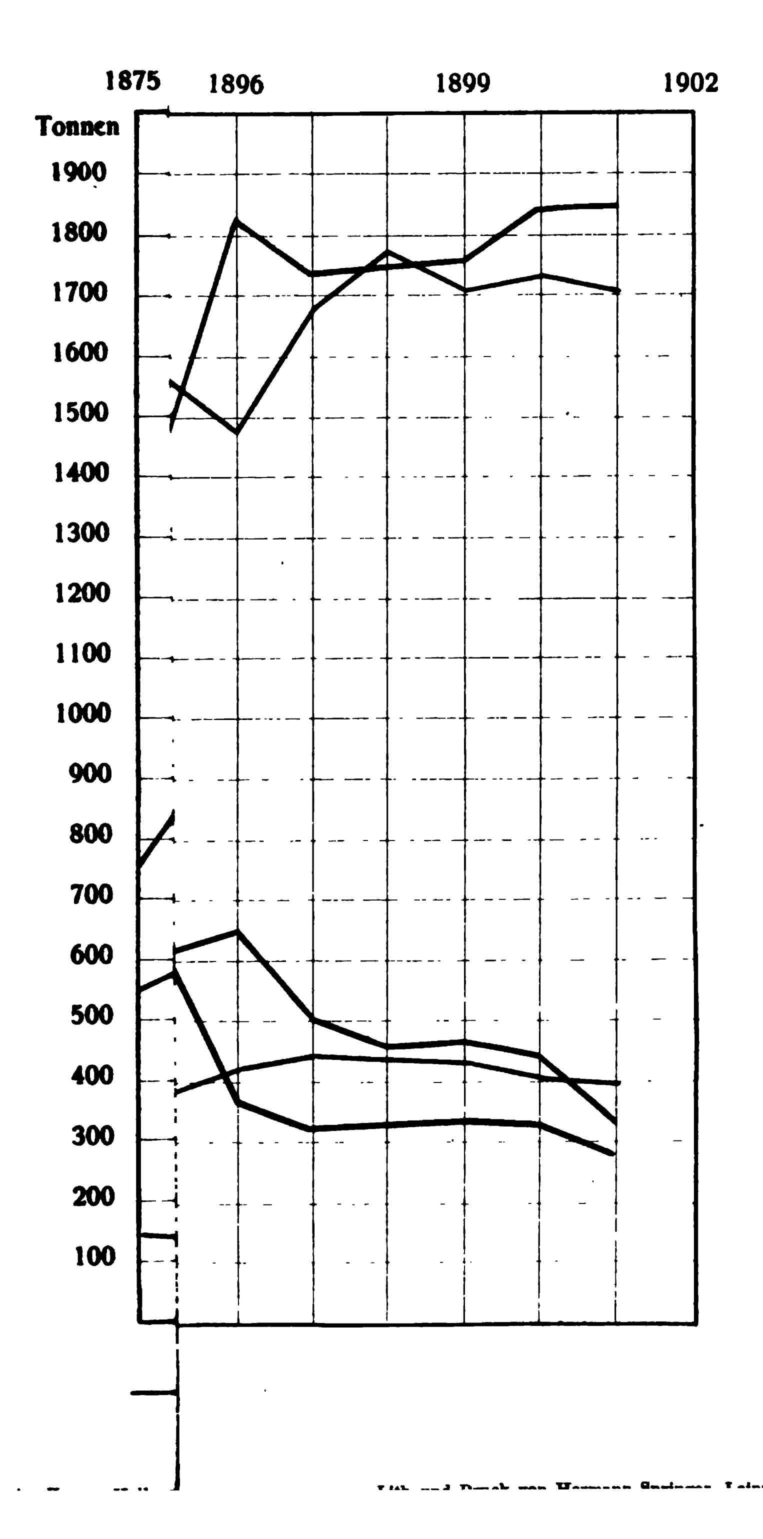
	Jahre	Sachsen	Oberharz	Übriges Deutschland	Ganz Deutschland
1493—1520	28	180040	80010	49980	310030
1521—44	24	228240	84000	61920	374160
1545—60	16	210400	54400	52800	317600
1561—80	20	180000	70000	50000	300000
1581—1600	20	151000	90000	45000	286000
1601—20	20	102000	71000	35000	208000
1621—40	20	62000	38000	20000	120000
1641—60	20	52000	56000	22000	130000
1661—80	20	59000	58000	23000	140000
1681—1700	20	76200	117000	35000	228200
1701—20	20	95700	161000	50000	306700
1721—40	20	129500	304000	70000	503500
1741—60	20	135900	217000	70000	422900
1761—80	20	144000	158000	60000	362000
1781—1800	20	242000	156000	80000	478000
1801—10	10	120400	52700	36000	209100
1811—20	10	117400	79600	40100	236800
1821—30	10	133400	102000	47000	282400
1831—40	10	146600	102000	49000	297600
1841—50	10	188000	112000	60000	360000
			Preussen		
1851—55	5	127886	54511	62394	244791
1856—60	5	154950	74442	83149	312541
1861—65	5	145320	116876	79446	341641
1866—70	5	173849	249221	22549	445619
1871—75	5	219335	480080	7969	715384

Im Jahre 1885 produzierten: Sachsen 79952; Oberharz 39321; Mansfeld 75075; Stolberg 33127; andere Hütten 50425 kg.

1897: Sachsen 72862 (davon aus eigenem Erz 21975); Harz 43866; Mansfeld 95573; Rheinland 142172; Schlesien 8349 kg.

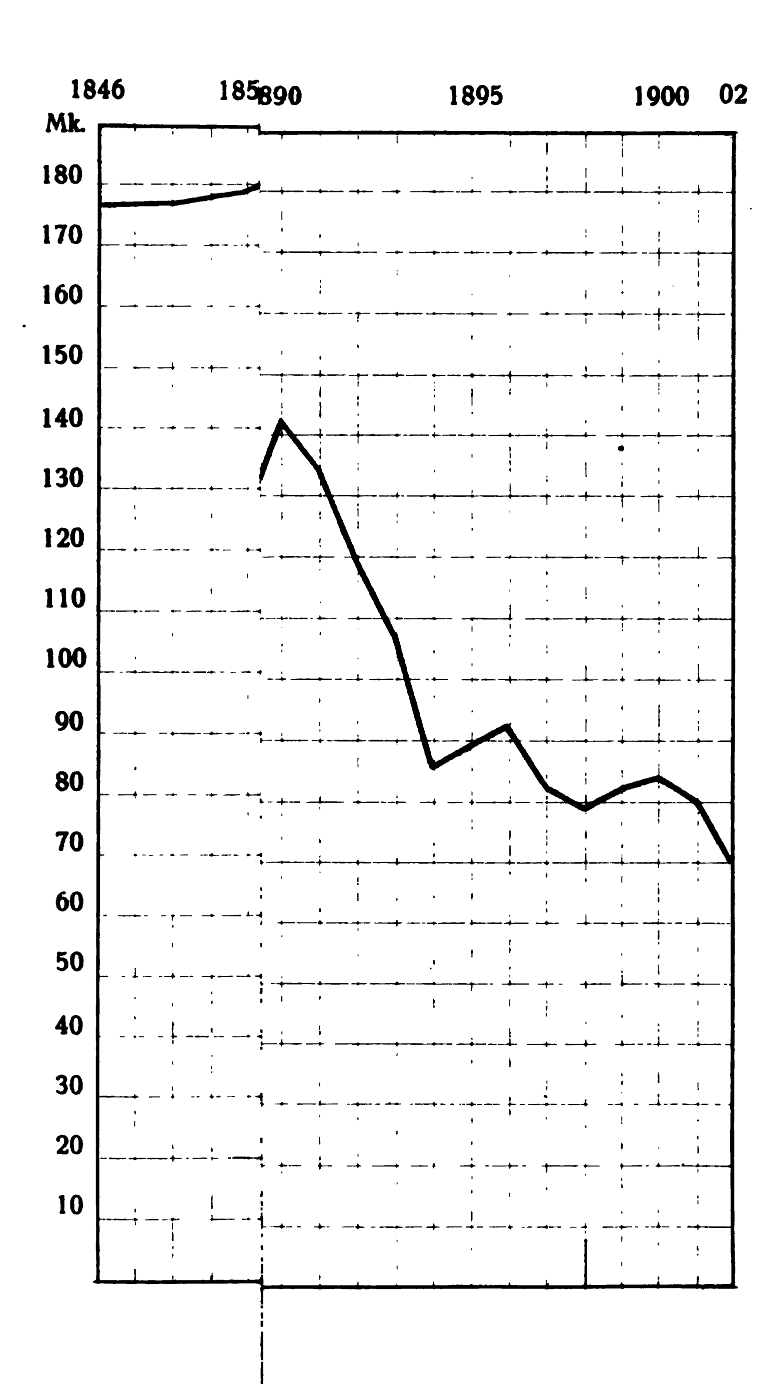
1900: Sachsen 83636; Oberharz 34940; Stolberg 36512; Braubach 30547; Mechernich 21751; Norddeutsche Affinerie 57624 kg.

ilogramm.


1875
1896
1899
1902
Tonnen
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100

Tafel VIII.

2.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

Preise des Silbers für 1 kg in Mark
und Wertverhältnis von Silber zu Gold.

	1 kg Silber ℳ	Silber : Gold		1 kg Silber ℳ	Silber : Gold
1493—1520	260	1 : 10,75	1801—1805	181,39	1 : 15,47
1521—44	248	1 : 11,25	1806—10	177,91	1 : 15,55
1545—60	247	1 : 11,30	1811—15	179,72	1 : 15,64
1561—80	243	1 : 11,50	1816—20	182,70	1 : 15,34
1581—1600	236	1 : 11,80	1821—25	177,67	1 : 15,82
			1826—30	178,06	1 : 15,79
1601—20	228	1 : 12,25	1831—35	178,06	1 : 15,78
1621—40	199	1 : 14,00	1836—40	178,59	1 : 15,73
1641—60	192	1 : 14,50	1841—45	177,31	1 : 15,85
1661—80	186	1 : 15,00	1846—50	177,85	1 : 15,81
1681—1700	186	1 : 14,97	1851—55	182,33	1 : 15,42
			1856—60	183,66	1 : 15,30
1701—10	184	1 : 15,27	1861—65	181,78	1 : 15,36
1711—20	185,5	1 : 15,15	1866—70	180,68	1 : 15,55
1721—30	186,3	1 : 15,09	1871—75	175,82	1 : 15,98
1731—40	186,5	1 : 15,07	1876—80	155,94	1 : 17,88
1741—50	189	1 : 14,98	1881—85	151,24	1 : 18,64
1751—60	193	1 : 14,56	1886—90	133,09	1 : 21,16
1761—70	190,5	1 : 14,81	1891—95	106,68	1 : 27,05
1771—80	191,8	1 : 14,64	1896—1900	83,68	1 : 33,29
1781—90	190,3	1 : 14,76	1901	80,40	1 : 34,70
1791—1800	182,1	1 : 15,42	1902	71,25	1 : 39,15

Das Wertverhältnis zwischen Silber und Gold war:

im alten Asien 708 v. Chr.	1 : 13,33
unter persischen Königen (Herodot)	1 : 13,0
in Griechenland zu Platos Zeiten 400 v. Chr. . .	1 : 12,0
in Ägypten unter Ptolemäern	1 : 12,5
in Rom zur Zeit der Republik	1 : 11,9
in Rom zur Kaiserzeit	1 : 11,0
Zeit der Karolinger	1 : 12,0
Zeit des Sachsenspiegels (1. Drittel des 13. Jahrh.) .	1 : 12,0
in Lübeck 1436	1 : 11,33
in Lübeck 1441	1 : 11,12

In den einzelnen Jahren betrugen die Preise seit 1846 pro kg in Mark (Londoner Preise):

Jahr	ℳ	Jahr	ℳ	Jahr	ℳ
1846	176,70	1866	182,12	1886	134,83
47	177,77	67	180,39	87	132,60
48	177,29	68	180,27	88	127,65
49	178,04	69	180,27	89	127,11
50	178,96	70	180,27	90	142,01
1851	181,02	1871	180,75	1891	134,32
52	180,75	72	179,53	92	118,44
53	183,45	73	176,55	93	106,08
54	183,25	74	173,72	94	85,66
55	182,50	75	169,09	95	89,09
1856	183,05	1876	157,18	1896	91,64
57	184,00	77	163,41	97	82,13
58	183,05	78	156,56	98	79,09
59	184,92	79	152,58	99	81,94
60	183,73	80	155,69	1900	83,61
1861	181,02	1881	153,72	1901	80,40
62	182,84	82	153,65	02	71,25
63	183,25	83	150,59	Tiefster Stand	
64	182,84	84	150,95	28. Nov. 1902	
65	181,76	85	144,48	mit 64,25 ℳ	

Preise:

1493—1875 nach Soetbeer, Edelmetallproduktion. Gotha 1879.
1875—1885 Soetbeer, Materialien. Berlin 1886.
1886—1902 Durchschnittspreise von Standard-Silber am Londoner Markt.
Einzelpreise 1846—1885 Sauerbeck, Prices of Commodities in England. 1886.
Soetbeer hat benützt: 1660—1832 Werte nach Hamburger amtlichem Kurszettel.
Von 1832—1885 Londoner Marktpreise.
Wertverhältnis:
1687—1832 Soetbeer.
1833—1878 Pixley u. Ables-Tafeln.
1879—1902 Londoner Marktpreis.

Wie die Tabellen und die graphische Aufzeichnung der Preisbewegung auf Tafel VIII dartun, ist der Silberpreis seit 1870 beständig im Sinken, und zwar hat derselbe jetzt einen Tiefstand erreicht, wie er nie dagewesen, der Wert beträgt nur noch $^2/_5$ von dem um 1870. Infolge dieses Preisrückganges sind bereits eine ganze Reihe Gruben und Hüttenbetriebe unrentabel geworden und auch die Bleihütten sind in eine schlimme Lage gekommen. Der Grund für diesen starken Rückgang ist weniger in der Überproduktion zu suchen, als darin, daß die meisten Regierungen zur Goldwährung übergingen

und die Silberausprägungen einstellten. Von besonderem Einfluß waren folgende Ereignisse:[1])

1871 Deutschland nimmt Goldwährung an und unterbricht die Silberausprägung.
1873 Die Vereinigten Staaten unterbrechen die Ausmünzung von Silber-Dollars.
1874 { Skandinavien geht zur Goldwährung über. Die Lateinische Union beschränkt die Silberausprägung. }
1875 Holland nimmt Goldwährung an.
1876 Belgien, Frankreich, Spanien, Rußland beschränken Silberausprägung.
1878 Die Verein. Staaten prägen wieder Silber-Dollars.
1879 Deutschland unterbricht die Silberverkäufe.
1883 Stillstand in der Goldproduktion.
1885 Neue Münzverträge der Lateinischen Union.
1889 Schnelles Ansteigen der Silberproduktion.
1890 Silberankäufe der Verein. Staaten.
1891 Vermehrung der Goldbestände in den großen Banken von Europa.
1892 Münzreform in Österreich-Ungarn.
1893 Schließung der indischen Münzstätten. Aufhebung der Sherman-Bill.
1894 Zollabgabe von 5 % auf das nach Indien eingeführte Silber.
1895 Münzkrisis in den Verein. Staaten.
1897 Einführung der Goldwährung in Japan.
1902 Silberverkäufe von China zur Deckung der Kriegsschulden.

Da Silber bis in unsere Zeit das eigentliche Münzmetall war, so mögen hier noch einige geschichtliche Angaben Platz finden.[2]) Die ältesten Münzen hatten die Babylonier. Die älteste europäische Silbermünze stammt aus Ägina vom 7. Jahrh. v. Chr. Aus derselben Zeit existieren noch persische Münzen. In Rom wurde die erste Silbermünze 269 v. Chr. geschlagen. Später gab es nur noch Münzen in Ostrom und Byzanz. Erst bei den Westgoten in Spanien und mit Karl dem Großen kommen in Westeuropa wieder Münzen vor. Die Münzen des frühen Mittelalters unterscheiden sich durch Metallarmut und schlechte Prägung wesentlich von den früheren. Die ältesten derselben wurden in der zweiten Hälfte des 10. Jahrhunderts in Böhmen, in Ungarn Mitte des 11. Jahrhunderts geschlagen. Anfang des 12. Jahrhunderts kommen die schlechtgeprägten schüsselförmigen Brakteaten auf, welche später wieder verschwinden. Im letzten Viertel des 13. Jahrhunderts tritt der durch die Schönheit seines Gepräges auffallende „grossus pragensis“ (daraus: „Groschen“) auf, hergestellt aus Kuttenberger Silber. 1519 schlug man in Joachimsthal die ersten „Taler“ (daraus: Dollar). Die amerikanischen Silberschätze bildeten das europäische Münzwesen weiter aus.

1) Glückauf 1897.
2) Zippe, Geschichte der Metalle.

Gold.

Geschichtliches.

Gold war jedenfalls dasjenige Metall, welches die Menschen allerwärts zuerst kennen lernten und aufsuchten, da es sich in gediegenem Zustande auf oder nahe der Erdoberfläche findet und durch seine bemerkenswerten Eigenschaften: Farbe, Glanz, Schwere, Dehnbarkeit am frühesten die Aufmerksamkeit auf sich zog. Es wurde hauptsächlich zu Schmuck und Zierrat benutzt. Daß der Glanz des Metalles besonders als die geschätzteste Eigenschaft betrachtet wurde, zeigt wohl auch das hebräische Wort für Gold „Sahab", welches bedeutet: „Vom Sonnenlicht beschienen"; auch das lateinische „Aurum" weist auf die Wurzel „Or", welche „Licht" bedeutet. Der planmäßigen Aufsuchung des Goldes ist jedenfalls die Tatsache, daß es im Sande von Flüssen vorkommt und sich leicht durch Waschen trennen läßt, sehr zu statten gekommen. Die Kenntnis des Goldes reicht über alle geschichtliche Nachricht hinaus. Schon in der alten ehrwürdigen Überlieferung, der Bibel, wird des Goldes gedacht: „Im Paradiese entspringen vier Gewässer, das erste heißt Pison, das fließet durch das ganze Land Heliva und daselbst findet man Gold und das Gold dieses Landes ist köstlich". (1. Moses 2). Man nimmt allgemein an, daß jenes Land mit Kolchis, der Strom aber mit dem goldreichen Phasis identisch ist; eine andere Deutung hält den Indus für den Pison. Mit ersterer Annahme in Übereinstimmung ist die Tatsache, daß der Argonautenzug der griechischen Stämme (um 1350 v. Chr.) nach Kolchis, welches durch seine Goldschätze berühmt war, jedenfalls ein Raubzug war; das dabei erwähnte goldene Vließ ist das Symbol der Goldwäscherei, indem damals die Anwendung von Schaffellen bei der Verwaschung des Goldsandes zum Auffangen des Goldes üblich war. An anderen Stellen der Bibel wird des Goldes ebenfalls gedacht. Gold und Silber diente schon ca. 2000 v. Chr. als Wertobjekt, denn es heißt: „Abraham war sehr reich an Vieh, Silber und Gold" (1. Mos. 13, 2). Elieser brachte Rebekka Spangen und Armringe aus Gold (1. Mos. 24). Unter David wurden große Goldmengen für den Tempelbau gesammelt (495000 kg). Die größten Mengen häuften sich aber erst unter Salomo (1020—980 v. Chr.) an, er erhielt von der Königin von Arabien „außer vielen Spezereien und Edelsteien hundertundzwanzig Zentner Gold. Dazu die Schiffe Hirams, die Gold aus Ophir führten." (1. Könige 10). Die Meerschiffe des Königs brachten, in

Fahrten von je drei Jahren viel Gold aus Ophir nach Jerusalem (angeblich ca. 4000 kg jedesmal), jedenfalls häufte sich das Metall so an, daß alle Gefäße im Hause Salomos aus Gold waren, und daß er allerlei Gegenstände daraus verfertigen ließ, so z. B. „200 Schilde und 30 Tartschen, jede Tartsche 3 Pfund schwer" (1. Könige 10). „Auch machte der König einen großen Stuhl von Elfenbein und überzog ihn mit dem edelsten Gold. Löwen standen an den Lehnen. Alle Trinkgefäße des Königs Salomo waren golden und alle Gefäße im Hause vom Wald Libanon waren auch lauter Gold. Denn des Silbers achtete man zu den Zeiten Salomos nichts." Dieser Goldreichtum fiel schon unter Salomos Nachfolger an Sisak von Ägypten. Eine viel umstrittene Frage war diejenige, wo man das Goldland des Salomo und der Königin von Saba, das biblische Ophir, zu suchen hätte. Mauch, Petermann und Peters nahmen Südostafrika als das Goldland an, neuerdings sind aber im Maschonaland, zwischen Zambesi und Limpopo alte Goldlagerstätten bekannt geworden, welche schon der portugiesische Mönch Juan de Santos nach Aussagen der Araber als die Quellen, und die vorhandenen Ruinen als die Vorratshäuser für das von Salomo und der Königin von Saba hier gewonnene Gold bezeichnen. Bent hat jetzt festgestellt, daß dort tausende von Menschen Gold gewonnen haben; die Unternehmer waren Phönizier oder Sabäer, welche hier Festungen und Tempel anlegten.[1])

Den Ägyptern war beim Eintritt in die Geschichte Gold schon bekannt, und zwar jedenfalls länger als Silber, da sie letzteres mit „weißes Gold" bezeichneten. Die ägyptischen Goldbergwerke lagen an der Südgrenze des Reiches, in Nubien. Nub ist das Stammwort für Gold, also bedeutet Nubien eigentlich Goldland. Diese Bergwerke waren schon während der vierten Dynastie in Betrieb, sie wurden durch Sklaven bebaut. Zur Zeit Ramses II., ca. 1350 v. Chr., sollen die Bergwerke nach Diodor jährlich für 2660 Mill. Mark Ausbeute gegeben haben. Wenn Herodot (III. 22. 23) mitteilt, daß in Äthiopien selbst die Gefangenen mit goldenen Ketten gefesselt gewesen seien, so hat sich der „Vater der Geschichte" wohl etwas aufbinden lassen. Über den Betrieb in den altägyptischen Goldbergwerken in der älteren Zeit finden wir eine sehr anschauliche Schilderung bei Agatharchides von Knidos in dessen „Perplus maris rubri" (um 130 v. Chr.), die uns Diodorus Siculus aufbewahrt hat. „Das Gold wird aus Adern eines weißen Marmors (Quarz) gewonnen, welche in einem

1) Z. f. prakt. Geol. 1897. S. 428.

schwarzen Gestein aussetzen. Die Könige von Ägypten schicken in die Goldbergwerke die Übeltäter, die Kriegsgefangenen, doch auch diejenigen, welche durch Verleumdung fälschlich angeklagt oder im Zorn ins Gefängnis geworfen wurden, zuweilen allein, zuweilen mit ihrer Verwandtschaft; um teils die Verurteilten dadurch zu bestrafen, teils durch ihre Arbeit große Einkünfte zu gewinnen. Die dahin Geschickten, deren eine große Zahl ist, sind alle in Fesseln und arbeiten Tag und Nacht ohne einige Erholung, wobei ihnen alle Gelegenheit zu entfliehen sorgfältig abgeschnitten ist; denn Wachen von ausländischen Soldaten stehen dabei, so daß niemand durch Gespräch oder freundliche Unterhaltung einen von der Wache verführen kann. Das härteste goldhaltige Gestein brennen sie in einem großen Feuer aus („Feuersetzen“). Den mürbegemachten Stein, der nun eine weitere Behandlung durch Steinmeißel zuläßt, bearbeiten viele tausend elende Menschen. Die stärksten unter den zu diesem unglücklichen Leben Verurteilten zerhauen mit spitzigen eisernen Hämmern durch bloße Anstrengung ihre Kräfte, ohne Kunst zu Hilfe zu nehmen, den marmorartigen Felsen. Sie hauen die Stollen nicht in gerader Linie, sondern nach der Richtung, welche die Adern des blinkenden Marmorfelsens nehmen. Diese, da sie wegen der Biegungen und Krümmungen der Stollen im Finstern sich befinden, tragen Lichter, die ihnen an der Stirne befestigt sind. Sie müssen oft nach Maßgabe der Beschaffenheit der Felsen die Stellung ihres Körpers verändern. Die ausgehauenen Bruchstücke werfen sie auf den Boden. Diese Arbeit verrichten sie unablässig unter harter Begegnung und Schlägen von den Aufsehern. Die Knaben unter 17 Jahren gehen durch die Stollen in die ausgehöhlten Felsen, holen mühsam die kleinen Stücke der zerschlagenen Steine heraus und legen sie außen vor den Eingang unter freien Himmel. Die unter 30 Jahre Alten nehmen eine bestimmte Portion dieser Bruchstücke und zerstoßen sie in steinernen Mörsern, mit eisernen Stempeln, bis die Stücke so klein sind wie Erbsen. Von diesen bekommen die Weiber und alten Männer die erbsengroßen Steine, werfen sie in Mühlen, deren viele in einer Reihe da sind, und ihrer zwei oder drei treten an eine Kurbel und mahlen die ihnen gegebene Portion zu Mehl. Und weil keiner seinem Körper einige Pflege erweisen kann, noch einige Kleider hat, seine Blöße zu bedecken, so kann niemand diese Elenden sehen, ohne sie ihres außerordentlich jammervollen Zustandes wegen zu bedauern. Weder der Kranke, noch der Gebrechliche, noch das schwache Weib erhalten die mindeste Nach-

sicht oder Milderung, sondern alle werden durch Schläge gezwungen, unablässig zu arbeiten, bis sie den Unglück unterliegen und in diesen Drangsalen sterben. Diese Bergwerke sind uralt und ihre Einrichtung schreibt sich schon von den alten Königen her." Weiter wurde der zermahlene Goldsand auf geneigten Holztafeln mit einem Strom Wasser verwaschen und mit Schwämmchen behandelt, an welchen die feinsten Goldflitter hängen blieben. Der angereicherte Sand wurde mit Blei in Schmelztiegeln eingeschmolzen; das erhaltene Gold läuterte man, indem man es mit Blei, Kochsalz und Spreu vermengte und fünf Tage lang einer scharfen Glut aussetzte, wobei sich am sechsten Tage nur noch reines Gold im Tiegel fand, Blei und Chlorsilber verflüchteten sich oder gingen in die Tiegelwand. Weiteren Aufschluß über die Goldgewinnung bei den Ägyptern erhalten wir durch Abbildungen, welche in Gräbern von Theben aus der Zeit Thutmes IV. (um 1500 v. Chr.) und in Beni-Hassan aufgefunden wurden. Der gewaschene Sand wurde in niedrigen Öfen mit Hilfe von Blasebälgen, die getreten wurden, eingeschmolzen; das geschmolzene Gold wurde in einer flachen Schale aus dem Ofen herausgehoben und in einen becherförmigen Tiegel gegossen (von denen sich einige im britischen Museum befinden). Gold diente in Ägypten als Geld, und wurde in Form von Ringen oder Ziegeln gewogen. Auf besonders hoher Entwickelungsstufe stand die Goldschmiedekunst, wie zahlreiche Funde beweisen.

In Mesopotamien, in den Euphrat- und Tigrisländern war Gold und Silber längst bekannt, denn das babylonische Münzsystem war um 1800 v. Chr. überall eingeführt. Große Goldschätze waren in Babylon aufgehäuft. Herodot erzählt, daß in dem Tempel in Babylon „eine große sitzende Bildsäule des Zeus von Gold sich befinde; und daneben steht ein großer goldener Tisch, und Stuhl und Schemel sind auch von Gold, und wie die Chaldäer sagen, ist dies alles achthundert Pfund Goldes wert. Außerhalb des Tempels ist auch ein goldener Altar. Es war auch noch zu jener Zeit in dem Heiligtum eine Bildsäule 12 Ellen hoch, von gediegenem Gold."

In den wiederaufgefundenen Resten der Stadt Ur (2300 v. Chr. erbaut) fanden sich neben Steinwerkzeugen Goldschmucksachen. Das Gold kam aus Äthiopien und Indien. Der Krieg veranlaßte ungeheure Anhäufungen von Gold in den Hauptstädten orientalischer Könige, wie die Tributlisten beweisen. Der Goldreichtum der assyrischen Könige grenzt ans Unglaubliche. Ktesias gibt an, daß bei der Eroberung Ninives durch die Babylonier und Meder 50 Mill. kg

Gold und 500 Mill. kg Silber erbeutet worden seien. Aus einem Teile dieser Beute errichtete Nebukadnezar (605—561) einen Tempel, in welchem er massive goldene Götterbilder aufstellen ließ. Das Bild des Bel wog 50000 kg, ebenso das der Rhea, das der Beltis 40000 kg, ein großes Becken aus Gold 60000 kg und zwei kleinere zu je 30000 kg. Als Cyrus 538 v. Chr. Babylon einnahm, führte er aus dem Tempel Belsis Gold für ca. 30 Mill. Mark weg (Diodor). Derselbe Cyrus erbeutete von Krösus von Lydien 546 v. Chr. 12000 kg Gold ohne die Gefäße (Plinius), welches jener aus den Goldgruben von Troas und aus dem Paktolus gewonnen hatte. Sein Nachfolger Kambyses vermehrte den Schatz durch das Gold der Pharaonen, dessen Nachfolger Darius Hystaspes durch Goldtribut der indischen Grenzvölker (21 Mill. Mark jährlich). Der größte Teil dieser Schätze fiel Alexander dem Großen 331 v. Chr. bei der Eroberung von Persepolis in die Hände. Er fand in der Königsburg für 480 Mill. Mark Gold. Nach Plutarch waren 10000 Gespanne Maultiere und 500 Kamele erforderlich, um den Schatz nach Susa zu bringen. In Egbatana hatte Alexander der Große ebenfalls 756 Mill. Mark Gold und Silber aufgehäuft. Nach seinem Tode zerflossen diese Goldmassen wieder nach allen Seiten, um sich später in Rom wieder zu vereinigen.

Die Griechen verwendeten zur Zeit des Trojanischen Krieges (1280—1270 v. Chr. nach Herodot) Gold für verschiedene Gegenstände. Homer erwähnt Goldspangen, Goldfäden (Odys. 19, 226), Becher (Ilias 11, 632), einen Nähkorb aus Gold (Odys. 5, 61) und die künstlerische Arbeit am Schild des Achilles (Ilias 18, 478). Die Griechen erhielten das Gold von den Phöniziern, welche bedeutende Goldbergwerke am Pangäos in Thracien, zu Thasos in Bithynien betrieben. Später stand Goldbergbau in Betrieb in Thessalien, auf Cypern und Syphnos.

Rom war anfänglich sehr arm an Gold. Im Jahre 388 v. Chr. waren jene 345 kg Gold nicht im Staatsschatze, welche Brennus verlangte, um den Abzug der Gallier zu erkaufen; die Frauen fügten dem Lösegelde ihr Gold hinzu (Livius V, 50). 7 Jahre vor dem 3. punischen Kriege (156 v. Chr.) waren 6000 kg Gold, 66 Jahre später 559287 kg im Staatsschatz. Zwei Ereignisse führten riesige Goldmengen nach Rom, einmal die Eroberung von Spanien nach der Niederwerfung von Karthago, dann die Besiegung des Mithridates von Pontus und die Eroberung Vorderasiens. Plinius schätzt die Goldmenge, welche jährlich in Asturien, Gallaecien und Lusi-

tanien (Spanien) gewonnen und nach Rom gebracht wurde, auf 7000 kg. Am reichsten sei Asturien. Der Tajo wird von Plinius als einer der goldreichsten Flüsse neben dem Po, dem thracischen Hebro, dem Pactolus in Lydien und dem Ganges genannt. Heute wird in keinem dieser Flüsse, mit Ausnahme des Ganges, Gold gewonnen. Die Goldwäschen waren wohl häufiger wie eigentlicher Bergbau; aber auch die Schwierigkeiten, welche letzterer bot, haben die Römer in erstaunlicher Weise überwunden. Plinius berichtet über die Art und Weise des Goldbergbaues, den die Römer in Spanien betrieben: „Man höhlt Berge aus, erblickt während vieler Monate den Tag nicht. Man läßt Pfeiler stehen, welche die Decke tragen. Um diese später zum Einsturz zu bringen und den ganzen Berg zu bewältigen, zerstört man den Scheitel der Gewölbe, von letzterem beginnend. Das Zeichen zum Einsturz wird gegeben; der auf dem Gipfel des Berges bestellte Wächter versteht allein das Zeichen und läßt durch Worte und Getöse die Arbeiter schnell aus der Grube rufen, indem er selbst gleichfalls flieht. Der geborstene Berg rollt weit fort mit unglaublichem Krachen. Siegreich schauen die Menschen auf die Zerstörung der Werke der Natur. Das Gold zeigt sich indes noch nicht. Eine andre gleich große oder noch gewaltigere Arbeit ist nun zu vollenden. Flüsse müssen, um die Bergestrümmer zu waschen, herbeigeführt werden, zuweilen 100 Steine weit (20 Meilen). Corrugi heißen diese Wasserleitungen. Sie müssen ein starkes Gefälle haben, damit sie durch ihr Strömen eine Arbeitskraft darstellen. Deshalb wird das Wasser von den höchsten Punkten herabgeleitet, damit der Bach mehr stürzt als fließt. Talgehänge werden durch hohe Aquädukte verbunden, Felsen durchbrochen, um Wasserleitungen aufzunehmen. Man führt die Leitungen durch harte und widerstandsfähige Gesteine und vermeidet brüchiges Erdreich. Am Ursprung der Leitungen auf den Gipfeln der Berge werden Teiche ausgegraben, 200 Fuß im Quadrat, 10 Fuß tief. Das Wasser wird gestaut und wenn die Teiche gefüllt sind, die Schleusen aufgezogen. Mit solcher Gewalt stürzt der Bach dahin, daß er Felsen mit sich fortreißt. Noch eine fernere Arbeit muß in der Ebene ausgeführt werden, Ableitungsgräben, Agogas genannt, mit allmählich vermindertem Gefälle. Rauhes, dem Rosmarin ähnliches Laubwerk und Reiser werden hineingelegt, um das Gold zurückzuhalten. Das Wasser führt die schwebenden Teile, die zu Schlamm zerteilten Bergtrümmer ins Meer. So hat Spanien dem Ozean festes Land abgewonnen. Das durch solche hydraulische Arbeiten (Arrugia)

gewonnene Gold wird nicht geschmolzen, es ist schon rein und gediegen. Ganze Klumpen Goldes, über 10 Pfund (3,5 kg) schwer, werden gefunden, Palacrae von den Hispaniern, von anderen Palacranae genannt, während die kleinen Goldkörner Balux heißen. Die Rosmarinstauden werden getrocknet und verbrannt und auf feinblättrigen Rasenstücken gewaschen, damit der Goldstaub zu Boden fällt." Erinnert dieser großartige Bergbaubetrieb und die Art der Verwaschung nicht stark an das 2000 Jahre später in Californien eingeführte „hydraulische" Goldgewinnungsverfahren?

Von den Goldwäschen in Lusitanien sind heute noch die Schutthalden vorhanden. Das Goldland des Plinius ist, wie neuere Untersuchungen ergeben haben (Breidenbach)[1]) in dem Viereck Coruña, Gijon, Salamanca, Oporto eingeschlossen. Breidenbach berechnet, daß die Alten ca. 500 Mill. Tonnen Erdmassen durch Etagenbruchbau in Verbindung mit Tageban bewältigt, verflößt und aufbereitet haben. Nimmt man den Goldgehalt pro Tonne Erz so an, daß nach den damaligen Verfahren 1 g ausgebracht worden wäre, so ergibt sich bei einer Verteilung des Bergbaues auf 300 Jahre eine durchschnittliche Jahresausbeute von 1600 kg Gold. Nach Plinius sollen in einzelnen Jahren 7000 kg gewonnen worden sein. Sowerby gibt an, daß 60000 Sklaven bei dem Goldbergbau der Römer beschäftigt gewesen seien. Der spanische Goldbergbau dauerte bis zum Ende der maurischen Herrschaft; er erlosch zur Zeit der Entdeckung Amerikas und ist nicht wieder in Gang gekommen. Im 10. Jahrhundert gaben die Bergwerke in den Gebirgen am Tajo dem Chalifen Abderrahman III. reiche Ausbeute. — Das jetzt so metallarme Dalmatien hat zu Neros Zeiten ebenfalls Gold geliefert; an einzelnen Tagen grub man 17 kg. Gallien soll ebenfalls sehr goldreich gewesen sein, während jetzt Rhône, Garonne und Seine nur ganz wenig Waschgold liefern. Daß Gallien in den ältesten Zeiten sehr reich an Fluß- und Berggold war, beweist eine Angabe Diodors (V, 27), wonach Gold in solchen Mengen gewonnen wurde, daß Männer und Frauen massiven schweren Goldschmuck trugen, was ganz gewöhnlich war. Weiter zeigt Mommsen[2]), „daß im eigentlichen Keltenlande im ganzen Gebiete des Rheins, in dem der Loire und der Seine bis auf Cäsar vor allem und in großer Menge, ja an vielen Orten allein Gold geschlagen worden ist, und es ist dies

1) Z. f. prakt. Geologie 1893, 18, und Benther, Z. f. B.-, H.- u. S.-W. 1891.
2) Röm. Münzwesen. Berlin 1860.

die einzige Landschaft des Occidents, wo die Goldmünze von Haus aus geherrscht hat." Aus dieser Zeit stammen die kleinen dicken Goldmünzen, die nur einseitig geprägt waren, die sogenannten Regenbogenschüsselchen. Bei der Eroberung des Keltenlandes durch Cäsar kamen solche enorme Goldmengen nach Rom, daß das Wertverhältnis von Gold zu Silber von 1:11,91 (150 v. Chr.) auf 1:8,93 fiel (Sueton). Schon im Jahre 106 v. Chr. plünderten die Römer den Haupttempel von Toulouse und entnahmen ihm 15000 Talente (= 7 Mill. Mark) Gold. Cäsar zog mit Schulden aus, nach ganz kurzer Zeit flossen ungeheure Summen nach Rom. Für die Baustelle des Venustempels bezahlte er allein 17 $^1/_2$ Mill. Mark. Im Jahre 50 v. Chr. erhielt der Konsul Aemilius Paulus 7 Mill. Mark für sein Schweigen, der Volkstribun Curio 10 $^1/_2$ Mill. Mark für sein Reden. Beim Triumph im Jahre 46 v. Chr. erhielt jeder Soldat ein Geschenk von 4210 ℳ (200 Goldstücke) (Sueton 38). Da ungefähr 40—50000 Mann der Kerntruppen in Gallien standen, so läßt sich die ganze Summe berechnen.

Über das Edelmetall in Germanien erfahren wir durch Tacitus (Germania V): „Gold und Silber ist ihnen versagt; dennoch möchte ich nicht behaupten, daß keine Ader in Deutschland Gold oder Silber erzeuge. Denn wer hat danach gesucht? Sein Besitz und Gebrauch macht ihnen nicht gar viel aus. Sie gehen mehr auf das Silber als auf das Gold aus, nicht aus Neigung, sondern weil die Silberstücke ihrer Zahl nach leichter zum Verkehr zu gebrauchen sind für Leute, welche allerlei und geringe Dinge kaufen." Jedoch schon lange vor Tacitus wurde in den österreichischen Alpen, in Noricum, von einem keltischen Stamme, den Tauriskern, Gold gewonnen in dem heutigen Oberkärnten und Salzburg. Der Goldreichtum der Gruben veranlaßte die Römer zur Eroberung des Landes (15 v. Chr.). Der Bergbau verschwand Mitte des 5. Jahrhunderts mit dem Einbruch der Slaven. 300 Jahre später wurde der Bergbau wieder aufgenommen und erreichte im 15. und 16. Jahrhundert in Oberkärnten seine größte Blüte; Tausende von Gruben standen in Betrieb. Von 1460—1560 wurde jährlich für 15,8 Mill. Mark Gold gewonnen. Betrieben wurden hauptsächlich die Gruben von Rauris und Gastein. Den Verfall der blühenden Goldgruben von Kärnten und Salzburg und die Entvölkerung der betreffenden Länder führte der religiöse Fanatismus der katholischen Geistlichkeit und besonders der des Bischofs Stobaeus von Lavant herbei in den Jahren 1584—1604, indem die protestantischen Bergleute, welche einmütig erklärten, „von der Augsburgischen Konfession nicht abzuweichen,

auch mit Verlust von Leib und Leben, Gut und Blut*, außer Landes verwiesen wurden. Seitdem verfiel der Bergbau und ist nie wieder in Blüte gekommen. Die Gruben in den hohen Tauern, welche im 16. Jahrhundert jährlich $5^1/_4$ Mill. Mark lieferten, sind jetzt wieder schwach in Betrieb. Diese Goldzeche liegt 2740 m über dem Meere, ebenso der Bau am hohen Goldberg bei Rauris 2370 m, und der am Rathausberge bei Gastein 2086 m. Die Gruben am Hüttenberge bei Gastein 2086 m., die Gruben am Hüttenberg in Kärnten sollen 550 eröffnet sein, jedenfalls sind sie 1073 urkundlich erwähnt.

Böhmen, welches jetzt gar kein Gold produziert, war vom 10.—15. Jahrhundert das goldreichste Land in Europa. 685 waren nach Wenzel Hazeks Chronik schon Goldwäschen in Böhmen im Gange, im 8. Jahrhundert regelmäßiger Bergbau z. B. in Kascha 716, zu Kolan 734. Der eine Golddistrikt in Böhmen lag an der Sázava, einem Nebenfluß der Moldau, zu diesem gehörte die altberühmte Bergstadt Eule, deren Gruben von 752 bis Ende des 18. Jahrhunderts in Betrieb standen; der andere lag an der oberen Moldau bei Pisek. Bohaty Pisek heißt „glücklicher Sand". Die Goldwäschereien zogen sich bis Bergreichenstein hinauf, sie gingen meist 1422 im Hussitenkriege ein. Auch Mähren, Österreichisch- und Preußisch-Schlesien haben vormals viel Gold geliefert. Besonders reich waren die Alluvionen im mährischen Gesenke. Bei Hangenstein fand im 16. Jahrhundert Goldgewinnung statt. Die ursprünglichen Lagerstätten jener Seifen bildeten die Gänge von Zuckmantel, Freiwaldau, auf denen im 13. bis 15. Jahrhundert schwunghafter Bergbau umging. Die Goldberger Seifen sollen 968 aufgenommen worden sein, 1200 lieferte Goldberg wöchentlich 150 Mark Gold = 66000 ℳ. 1240 waren schon 2500 Bergleute tätig. 1217 erhielt Löwenberg eine Reihe Zechen. Die erste Nachricht von Zuckmantel stammt von 1339. Ein Abt von Kamenz ließ sich 1273 für Reichenstein ein Privileg geben, 1525 waren 145 Gruben, 1509—13 17 Hütten dort in Betrieb. Mitte des 18. Jahrhunderts ging der Bergbau ein. Zuckmantel ging 1787 ebenfalls ein. 1850 errichtete Gütler in Reichenstein eine Hütte zur Extraktion der Erze mit Chlor, die jedoch 1861 wieder einging. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß 1818 Friedrich Wilhelm III. aus Reichensteiner Gold eine Taufschale fertigen ließ, die sich in der Garnisonkirche in Potsdam befindet; 1851 wurde eine Taufkanne hergestellt; auch die Trauringe der Kaiserpaare Friedrich und Wilhelm II. bestehen aus schlesischem Golde. In Bayern war ein Goldbergbau bei Goldkronach im Fichtelgebirge

bis 1810 in Betrieb, welcher zu Agricolas Zeiten wöchentlich 1500 Goldgulden abwarf. Dieser Bergbau wurde 1895 wieder aufgenommen. Auch im Thüringer Walde wurde auf Gold gebaut im 16. Jahrhundert. Weiter ist in Deutschland Gold aus verschiedenen Flüssen gewaschen worden. Goldführend sind die Elbe (Pirna, Dresden, Torgau), die Schneeberger Mulde (Zwickau), Schwarzwasser, Waldbach, Katzbach, Bober, Zacken (Schlesien), Göltzsch im Vogtlande, Schwarza und Saale in Thüringen, Eder in Hessen-Nassau, Inn und Donau. Besonders reichhaltig ist der Sand des Rheines, namentlich zwischen Basel und Mainz. Schon Normus aus Panopolis (4. oder 5. Jahrh.) und der Mönch Ottfried von Weißenburg (um 870) sprechen von der Goldgewinnung am Rhein. Der Herzog Ethicon von Elsaß schenkt Mitte des 7. Jahrhunderts einem Kloster die Gerechtsame, aus dem Rheine Gold zu seifen. So ist bis Mitte des 19. Jahrhunderts Gold am Rheine gewaschen worden. 1400—1410 schlug Rupprecht von der Pfalz Dukaten aus Rheingold, ebenso der Kurfürst von Mainz 1773 mit der Aufschrift: „Rheni aurum“, auch Karl Theodor 1764. Außer einigen Prunkstücken aus Rheingold und Denkmünzen sind von der bayrischen Pfalz und von Baden bis in die 60er Jahre des 19. Jahrhunderts wiederholt Dukaten geprägt worden. Die letzten 6 g Gold aus dem Rhein wurden 1899 gewaschen.

Wie Matthesius (Sarepta 1578) mitteilt, hatte der Kurfürst Friedrich von Sachsen eine ca. 2 kg schwere Kette aus Waschgold aus der Elbe, welches bei Torgau gesammelt worden war.

In England wurde zu Agricolas Zeiten zu Grawford auf Gold gebaut und der Goldbergbau in Schottland unter Jakob IV. und V. zu Leadhills auch in Irland muß nicht unbedeutend gewesen sein. 1795 wurde im Donolly-Distrikt ein Goldklumpen von 78,4 kg gefunden.

In Schweden geschieht die erste Erwähnung des Goldes von Aedelfors bei Alsheda 1581. Von 1741—1763 wurden nur 24 kg gewonnen, der Betrieb hörte 1820 auf und wurde erst 1893 von einer Hamburger Gesellschaft wieder aufgenommen, ist jetzt aber wieder eingestellt.

Abgesehen von Rußland, liefert in Europa das meiste Gold Ungarn und Siebenbürgen. Hier trieben schon [illegible] alten Dacier einen schwunghaften Bergbau [illegible] zur Römerzeit die [illegible] Der Schemnitzer Bergbau wurde 740 aufgenommen; der in [illegible] Oberungarn im 12. Jahrhundert.

Boiza war schon 1087 in Betrieb. Hauptsitz ist Zalathna (Goldenmarkt), Vöröspatak. Maria Theresia ließ 1740—1773 aus ungarischem und siebenbürgischem Golde 150 Mill. Gulden ausmünzen.

In Rußland wurde nach Angaben Herodots am Ural und Altai schon in alten Zeiten Gold gewaschen. Die Goldgewinnung scheint dann aufgehört zu haben. 1745 wurde an der Pishma bei Ekaterinenburg auf Goldquarz zu bauen begonnen. 1774 wurden im Ural Goldseifen entdeckt, welche an Ausbeute 1822 bereits den Quarzbergbau übertrafen. In Sibirien begann 1704 die Goldgewinnung, die Seifen wurden aber erst 1829 gefunden. Westsibirien (Altai, Maryinsk) produziert seit 1829, Ostsibirien seit 1832. Rußland ist einer der größten Goldproduzenten, Ostsibirien trägt zu der Produktion ca. 74 %, der Ural 20 % bei.

Im Mittelalter bildete in der damaligen Vorstellung Japan (Zipangu) den äußersten Osten. Martin Behaim schreibt: „Cipango, die edelst und reichst Insul. In der Insul wechst übertrefflich vil goldts." 1414 hatte ein portugiesisches Schiff dort Gold im Erdreich gefunden. Das goldreiche Zipangu war der eigentliche Anlaß zur Entdeckung von Amerika, denn Columbus hatte sich jenes Land als Ziel ausersehen. Auf Japan wurde Gold 749 gefunden und muß sich auf der abgeschlossenen Insel angesammelt haben, denn 1550—1639 haben die Portugiesen für 120 Mill. Mark Gold, und im 17. Jahrhundert die Holländer für 150 Mill. Mark Gold ausgeführt. Die Sado-Werke sollen 1200 Jahre schon in Betrieb sein.

Als 1492 Columbus auf Guanahani landete, fand er bei den Eingeborenen eine Menge Gold. Der Golddurst trieb die Spanier zu weiteren Entdeckungen. Von den Antillen und den Ländern des mexikanischen Meerbusens ging eine Masse Gold nach Spanien, die Quelle versiegte aber bald.

Als die Spanier nach Mexiko kamen (1519) war Edelmetallbergbau im Gange, der Goldanteil betrug jedoch nur ca. 4 %. 1513 bis 1517 kam Bilbao nach Mittelamerika und erpreßte große Goldmengen. Einige Jahre nachher begann die Goldgewinnung in Neu-Granada. 1533 kamen die Spanier nach Peru und erpreßten schon nach einigen Monaten das vielbesprochene Lösegeld von dem unglücklichen Inka Atahualpa, welcher versprach, das Zimmer, in dem er gefangen gehalten wurde, von 6,6 m × 5,1 m Fläche, so hoch er reichen könne, mit Gold füllen zu lassen, wenn man ihn frei lasse. Die Untertanen und die Tempel von Cuzco, Pachacamac Huaylas, Huamachuco gaben ihre Schätze her. Nach amtlichen,

Aktenstücken ergibt sich[1]) als Gesamtsumme des Lösegeldes 5552 kg Gold und 11822 kg Silber im Werte von 17618000 Mark, doch auch diese Summe rettete dem unglücklichen Inka nicht das Leben. Zwei Jahre später eroberten die Spanier die Hauptstadt Cuzco, wobei ihnen 1100 kg Gold und 14—15000 kg Silber in die Hände fiel, also zusammen für ca. 33 Mill. Mark. Die Anfänge der Goldgewinnung in Brasilien fallen in das 1. Jahrzehnt des 17. Jahrhunderts in der Provinz Sao Paulo. Wichtiger war die Provinz Minas Geraes, wo seit 1693 an mehreren Flüssen Gold gewaschen wurde; auch in Mattogrosso fand man 1719 und in Goyas 1735 Goldlager, die jedoch die von Minas Geraes nicht erreichten, wo ein ähnliches Goldfieber entstand wie 150 Jahr später in Californien. 1730—1760 erreichte die Goldproduktion den Höhepunkt. 1754 erhielt die portugiesische Krone als den Königlichen Quinto ($^1/_5$ der Ausbeute) 1708 kg Gold von hier.

Die Vereinigten Staaten lieferten bis zur Mitte dieses Jahrhunderts sehr wenig Gold, da folgte 1848 am Sacramentofluß in Californien die Entdeckung der ersten Goldkörner durch einen Schweizer (Basel) Sutter. Nach einem Vierteljahr waren schon 3000 Menschen beschäftigt mit Goldsuchen. San Francisco wuchs 1849 in vier Monaten von 6000 auf 30000 Einwohner. Der Ort Sacramento hatte April 1849 nur vier Häuser, Ende desselben Jahres war es eine Stadt mit 10000 Seelen. Es wurden sowohl die goldführenden Quarzgänge wie die Seifen (placers) ausgebeutet. 1852 waren die seichten Placers ausgebeutet und es begann die hydraulische Abbaumethode, erfunden von Edw. E. Mattison, welche jedoch nach einiger Zeit vom Staate verboten wurde, da die Flußläufe und ganze Täler versandeten. Zur Erlangung von 8 Mill. Mark Gold werden 34,8 Mill. cbm Schutt fortgeschwemmt. 1848 (Januar) hatte Marhall Gold in Californien zu Coloma gefunden und es begann sofort die Gewinnung am American- und Feather-River. Die Goldproduktion Californiens betrug 1848 schon 42 Mill. Mark ihrem Werte nach, stieg sehr schnell und erreichte 1853 das Maximum mit 273 Mill. Mark, 1863 belief sich dieselbe auf 126 Mill. Mark, 1873 auf 75,5 Mill. Mark, 1898 nur noch auf 1,8 Mill. Mark.

Die Entdeckung von Gold in Nevada 1849 führte zur Auffindung des berühmten Comstock-Lode, der 1860—1875 für 336 Mill. Mark Gold und für 504 Mill. Mark Silber schüttete.

---

1) Soetbeer, Edelmetallproduktion.

Fast gleichzeitig mit Californien trat Australien als Goldproduzent auf. Schon 1839 soll Graf Strzelecki in Neu-Süd-Wales Gold gefunden haben; 1841 fand W. Clarke ebenfalls Gold und lenkte 1847 die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen. Die Goldgewinnung kam aber erst in Schwung, als Hargreaves 1851 größere Funde gemacht hatte. 1851 begann auch die Goldgewinnung zu Ballarat und Bendigo in Victoria, 1852 in Südaustralien und Tasmanien, 1857 in Neu-Seeland; 1868 wurde in Westaustralien Gold gefunden, aber erst 1887 wurden abbauwürdige Seifen aufgedeckt (1887: 151 kg, 1897: 7177 kg). Störend wirkt hier der große Wassermangel. Die Produktion von Neu-Süd-Wales hat den Höhepunkt 1861—1865 erreicht, Victoria 1856, Neuseeland 1871, alle haben weiter abgenommen.

1880 kam die erste Nachricht von den Goldfeldern von Colar und Mysore in Südindien, welche seit dieser Zeit steigende Mengen Gold produzieren.

In ganz außerordentlich kurzer Zeit hat sich Südafrika zum ersten Goldproduzenten der Welt erhoben. Erst im Jahre 1884 wurde im de Kaap-Distrikt Gold entdeckt, die ersten Goldfunde in Südafrika sind schon 1866 am Krokodilflusse, nördlich der heutigen de Kaap-Felder, gemacht worden und 1885 wurde am Witwatersrand das erste „Reef" aufgefunden.

Die jüngst entdeckten Goldfelder, welche einen Einfluß auf die Erhöhung der Weltproduktion ausüben, sind diejenigen von Klondike am Yukonflusse, 1897 in Angriff genommen. Dieselben lieferten 1897 für 10 Mill. Mark, 1898 für 40 Mill., 1899 64 Mill., 1900 80 Mill., 1901 nur 72 Mill. Mark Gold nach Angaben der canadischen Regierung. Die Goldlagerstätten in den Alluvionen des Yukon sind seit 1887 bekannt. Die jährliche Ausbeute bis 1894 schwankte zwischen 120000 bis 700000 Mark, betrug 1895 1 Mill., 1896 1,2 Mill. Mark. Auf amerikanischer Seite hatte schon Goldgewinnung am Yukon 1890 begonnen.

Der Ausspruch Herodots, daß sich das Gold am meisten immer an den Enden der Welt finde, bewahrheitet sich bei den letztentdeckten Goldfeldern wieder.

Afrika scheint bis zum 15. Jahrhundert bedeutende Goldmengen geliefert zu haben. Vor dem 12. Jahrhundert betrieben die Araber schon Goldhandel mit dem Innern von Afrika. 1463 berichtet Cadamosto, ein Venezianer, über den Goldhandel an der Westküste

Afrikas; nach Hieron. Münzer wurde in Guinea 1495 Gold gewaschen; die Lager an der Goldküste wurden 1442 von Buldeza, 1551 durch Thomas Wyndham besucht. Die Bedeutung der Goldgewinnung an der Westküste von Afrika wird noch bestätigt durch den Namen Guinea für die englische Goldmünze. Haupthandels- und Tauschplatz war Timbuktu, welches von 1698—1712 jährlich ca. 2600 kg Goldstaub als Tribut an den Sultan von Marokko entrichtet haben soll.

Vorkommen des Goldes.

Gold findet sich in der Natur meist gediegen, daneben auch an Tellur gebunden. Bei weitem die größte Menge für die Goldgewinnung lieferte das gediegene Gold, welches jedoch nie chemisch rein ist, sondern meist einen Silbergehalt, bis zu 39 %, aufweist. Gediegenes Gold findet sich entweder anstehend auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, „Berggold", oder es gelangt durch Erosion in Geröll- und Sandablagerungen, welche man als Seifen, das Gold als „Waschgold oder Seifengold" bezeichnet. Auf den Gängen findet sich Gold meist eingesprengt, in Begleitung von Brauneisenstein oder Pyrit und andern Schwefelmetallen, die Gangausfüllung ist meist Quarz. In Siebenbürgen durchsetzen die Gänge Trachyte und jüngere Eruptivgesteine, ebenso in den Karpaten und in Nevada (Comstock-Gang); ältere vulkanische Gebirge z. B. in Victoria. Im Quarz und Schiefer liegen die Gänge in Kalifornien und Colorado, aber auch in Sandstein und andern Sedimentgesteinen kommen Gänge vor. Goldseifen finden sich entweder an der ursprünglichen Lagerstätte, oder sie sind durch Wasser fortgetragen und wieder abgelagert. Die Die flözartigen Lagerstätten am Witwatersrand (Transvaal) sind auch eine Art Seifenvorkommen, in denen sich Gold in dem quarzigen Bindemittel von Konglomeratschichten findet. In den Seifen finden sich auch die größeren Goldklumpen. Besonders große Exemplare wurden gefunden in Oberkalifornien (70 kg), am Ural (36 kg), in Australien (105—122 kg), in Westindien (sogar 1350). Die Goldtellurverbindung findet sich hauptsächlich in Siebenbürgen (Nagyag und Offenbanga), in Westaustralien (Kalgoorlie) und (Californien, Colorado) Vereinigte Staaten.

Außer den eigentlichen Golderzen liefern goldhaltige Hüttenerzeugnisse noch Material für die Goldgewinnung, so z. B. Schwarzkupfer, Steine, Krätzen und Schlacken, Elektrolysenschlämme.

Gewinnung des Goldes.

Die Gewinnung des Goldes kann durch Aufbereitung allein geschehen, aber nur dann, wenn die Erze gediegenes Gold führen. Das Verfahren ist offenbar das älteste, aber auch dasjenige, was mit den größten Goldverlusten verbunden ist. Diese Aufbereitung findet, verbunden mit der Amalgamation, auch heute noch häufig Anwendung, dagegen ist das Waschen allein nur noch in unkultivierten Gegenden üblich. In welcher Weise ursprünglich die Anreicherung des Goldsandes stattgefunden hat, ist nicht genau bekannt. Die ältesten Nachrichten geben schon vervollkommnete Methoden an. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß das Waschen anfänglich ebenso ausgeführt wurde, wie wir es später bei den Negern Afrikas finden, welche Kürbisschalen oder flache Holzschüsseln (Batea) zu diesem Zwecke benutzen. Durch kreisende, schüttelnde Bewegung wird der taube Sand weggeschwemmt und die Goldkörnchen und Flitterchen konzentrieren sich. Die Wallachen benutzen heute ebenfalls noch fächerförmige Sichertröge aus Holz. Aus den Mitteilungen über den Argonautenzug können wir entnehmen, daß es damals in Colchis üblich war, die Goldsande in Gerinnen zu verwaschen, auf deren Boden Schaffelle befestigt waren; die Goldkörnchen blieben in den Haaren der Felle hängen. In Spanien benutzte man zu demselben Zwecke, nach Plinius, Ginster- und Ulexzweige, auch Rasen; in Ägypten verwusch man das zerkleinerte Erz, ca. 200 v. Chr., nach Angaben des Agatharchides, auf geneigten Holzbrettchen und reinigte die Schliche durch Schwämmchen.

Während man sich offenbar anfänglich damit begnügte, den gewaschenen Goldstaub durch Schmelzen zu einem zusammenhängenden Metallkönige zu vereinigen, fand Agatharchides schon bei seinem Besuche der ägyptischen Goldgruben ein ziemlich ausgebildetes Reinigungsverfahren in Anwendung. Man schmolz das Waschgold in Tontiegeln mit Zusatz von Blei, Kochsalz, Zinn (wohl auch Blei!) und Spreu oder Getreideabfällen ein. Die Tiegel wurden mit Deckeln versehen, verschmiert und fünf Tage lang dem Feuer ausgesetzt. Man ließ dann erkalten und nahm das Gold aus den Gefäßen. Diodor erzählt dasselbe Verfahren nach.

Die Zusätze sollten teils die Schmelzung befördern, teils zur Abscheidung des Schwefels der Schwefelkiese dienen, welche unzweifelhaft bei dem Erze blieben. Dieses Schmelzverfahren zeugt von großer Erfahrung. Durch die angewandten Zusätze wurde das Rösten entbehrlich. Der Kochsalzzusatz diente dazu, das Silber

aus dem Golde zu entfernen; es bildete sich Hornsilber, welches in der Schlacke blieb oder sich verflüchtete. — Strabo (Geogr. Lib. III) hat uns das von Posidonius angegebene Verfahren aufbewahrt, nach welchem man in Spanien die Golderze verhüttete. „In Thurdetanien", sagt er, „wird Gold nicht nur gegraben, sondern auch durch Wascharbeit gewonnen; die Wäschen überwiegen die Goldbergwerke." Der spanische Goldsand, auch größere Stücke Goldes werden in Tiegeln verschmolzen und zwar unter Zusatz einer alaunhaltigen Erde „*στυπτηριώδη τινι γῇ*" (aluminosa quadam terra). Dadurch erhielt man jedoch noch kein reines Gold, sondern eine Gold-Silberlegierung „Elektron". Nach Beckmanns[1]) Ansicht ist diese *στυπτηρία* der Griechen nicht das Alumen der Lateiner, sondern Acidum vitriolicum, d. h. ein unreiner Vitriol. Die Reinigung oder Scheidung des Elektron wurde in einem besonderen Prozesse ausgeführt, dem auch größere Stücke direkt unterworfen wurden. „Quod (nämlich Elektron) cum habeat argenti aurique mixturam, eo cocto argentum quidem comburitur, aurum autem permanet". Durch Umschmelzen allein „verbrennt" jedoch das Silber nicht; es sind also offenbar Zusätze gemacht worden, über welche die Angaben fehlen. Entweder hat man sich derselben Mittel bedient, wie Agatharchides sie angibt, oder man hat möglicherweise auch hierzu „stypterische Erde" (Eisenvitriol) genommen, wobei zwar eine Zementation des Silbers stattfand, wobei aber niemals ganz silberfreies Gold erhalten wurde, wie bei Kochsalzzusatz. Theophrast nennt als Zuschläge zum Schmelzen des Goldes: Kochsalz, Nitrum und Stypteria, also Salpeter und Eisenvitriol. Plato erwähnt (im Politico) auch nichts anderes über die Reinigung des Goldes. Plinius (Nat. Hist. XXXIII 19 u. f.) gibt ausführliche Nachrichten über das Vorkommen und die Gewinnung in Spanien. Die Goldstufen werden zerkleinert, gewaschen, geröstet und verschmolzen. Über den Zementationsprozeß macht er folgende Angaben: Torretur (das Elektron) cum salis grumo, ponderis triplici misso [nach anderer Lesart: Torretur cum salis gemino (Steinsalz) pondere, triplici myseos (Vitriol)], et rursus cum duabus salis portionibus et una lapidis, quem schiston vocant; ita virus trahit rebus una crematis in fertili vase, ipsum purum et incorruptum." Also die Zementation geschah mit drei Teilen Salz, dann mit der doppelten Salzmenge und einem Teil Schistos (Alaunschiefer?) oder mit Salz und Eisenvitriol, dann mit Salz und Alaunschiefer. Misi ist nach

1) Comment. soc. scient. Götting. 1778.

Dioscorides (Lib. 71) ein aus verwittertem Schwefelkies sich bildender Vitriol; Schistos ein in Verwitterung übergehender Alaunschiefer (Lib. 98). Die Schlacke vom Goldschmelzen wird gepocht und noch einmal verschmolzen. Bemerkenswert ist auch die flüchtige Angabe des Plinius, daß man Gold auch durch Blei reinigen könne. Die Schmelztiegel könne man nur aus einer weißen Erde, tasconium, die dem Tone ähnlich sei, machen, denn anderes Material hält nicht: „neque enim alia adflatum, ignemque et ardentem materiam tolerat." Das reinste Gold sei Flußgold, anderes enthalte $^1/_{10}$, $^1/_9$, $^1/_8$ Silber, nur in Gallien finde sich Gold mit nur $^1/_{36}$; Gold mit $^1/_5$ Silber nenne man „Elektrum", das feine Gold obryzum, ὄβρυζον, eine Bezeichnung, die auch z. B. in der Bibel (2. Par. 3, 5; Hiob 28, 15; Jesaia 13, 12; Daniel 10, 5) vorkommt. Als Zeichen der Reinheit gilt dem Plinius der Umstand, daß reines Gold schwer schmilzt. (B. 33. 3.)

In der zweiten Periode, von Anfang unserer Zeitrechnung bis zum Jahre 1500, sind neue Methoden aufgekommen, sowohl für die vollkommenere Gewinnung des Goldes aus dem Erze, als auch für die Reinigung des Rohgoldes. Obwohl Plinius und Vitruvius angeben, daß man zu ihrer Zeit Quecksilber benutzt habe, um das Gold aus den Fäden goldgewebter Stoffe zu gewinnen (vergl. Quecksilber), so darf man hieraus noch nicht den Schluß ziehen, daß auch die Anwendung des Quecksilbers zur Extraktion goldhaltiger Sande oder aufbereiteter Golderze bekannt gewesen sei. Der geringe Quecksilberbedarf von Rom spricht ebenfalls dagegen. Das erste Zeugnis für die Benutzung des Quecksilbers bei der Goldgewinnung finden wir bei Vincentius (Spec. nat. VII. 7), welcher die Nachricht von Avicenna entnommen hat. Avicenna sagt: „Gold läßt sich in der Gestalt einer bleiartigen Erde unkenntlich machen. Wenn man geschmolzenem Golde Quecksilber zusetzt und es so lange rührt, bis es gänzlich erkaltet ist, so bleibt ein Pulver zurück. Die sarazenischen Künstler bringen auf diese Art das Gold aus der Erde. Wollen sie reines Gold haben, so tragen sie das Pulver in einen Ofen, machen es flüssig und lassen das Qecksilber verdampfen". Die erste Nachricht über die Amalgamation der Golderze in Deutschland stammt aus dem Anfang des 14. Jahrhunderts, es wird da berichtet, daß zu Bergreichenstein und Unterreichenstein (Böhmen) 350 Quick- und Goldmühlen in Betrieb gestanden hätten. 1586 hat Michael Heberer die Anwendung des Quecksilbers zur Extraktion des Goldes aus dem Rheinsand in den Goldwäschen zu Selz gesehen, wo dieselbe schon lange in Gebrauch

war. Bis zu Agricolas Zeit war die Goldamalgamation schon ziemlich entwickelt. Nach einer Beschreibung in seinem Buch „Vom Bergkwerck 1556“ wurden die Erze unter Stempeln gepocht, zwischen Mühlsteinen zermahlen und das Erzmehl in ein Faß mit einem Rührwerk gebracht; auf dem Boden des Fasses lag Quecksilber. Mehrere solcher Fässer stehen hintereinander und sind durch Überlauf miteinander verbunden. Durch das Rührwerk kommen die kleinen Goldkörnchen mit dem Quecksilber in Berührung, wodurch erreicht wird, daß „die kleinē körnlin goldts / das quäcksylber in sich frisst / vñ seubert / das vnsauber aber nimpt das Wasser“. Das erhaltene Amalgam wird durch ein „weich fäl (Fell, Leder) oder baumwollin plañe geschüttet“ und jedenfalls abgepreßt und aus dem rückständigen Amalgam das Quecksilber durch Erhitzen vertrieben. Reiner „sandt vnd schich erstlichen gsamlet / soll nicht offt gschmeltzt werden / sondern eintweders mitt dem quäcksylber vermengt / vnd mit warmē wasser daran gossen allen vnflat darauss gewäschen werdē / . . . oder in das scheiwasser (Scheidewasser, Salpetersäure) geworffen werden, welchs nicht allein das goldt vom sylber / sonder auch von seiner vnsauberkeit scheidet.“

Die hier erwähnte Scheidung des Goldes mittels Salpetersäure soll nach Mitteilungen Kopps im großen zuerst in Venedig am Ende des 15. Jahrhunderts benützt worden sein,[1]) man soll mit großem Vorteil das Gold aus spanischem Silber gewonnen haben. Anfang des 16. Jahrhunderts hat, wie Budé in seiner Schrift „De asse“ 1516 mitteilt, ein gewisser Le Cointe zu Paris ein chrysoplysium (Goldscheideanstalt) angelegt; zum Scheiden habe er ein aqua medicata, quam chrysulcam appellant, angewandt. Le Cointe habe die Kunst seinem Sohne hinterlassen, dem der Pariser Münzhof das Geheimnis abkaufte. Biringuccio beschreibt in seiner „Pyrotechnica“ 1540 die Scheidung. In Deutschland wurde sie erst bekannter durch Agricola (De re metallica 1546). Nach einer Angabe des Basilius Valentinus wäre in Goslar schon vor 1433 Gold von Silber durch Salpetersäure geschieden worden.

Von der Zusammensetzung des Scheidewassers gibt er an: „In omnibus fere compositionibus inest atramentum sutorium (Vitriol), vel alumen, quod sola per se, magis tamen cum halinitro (Salpeter) conjuncta valeant ad separantum argentum ab auro.“

---

1) Gesch. d. Chemie 1847.

Mußten Golderze verhüttet werden, so versuchte man das Gold ins Blei zu treiben, d. h. im Werkblei anzusammeln, um es durch Abtreiben für sich allein oder mit Silber zusammen zu erhalten. Hierüber berichtet Agricola wie folgt: „Aber die schlich / so goldt in sich habē / mit glet / vñ pleyärtz vermischt / eisen hañerschlag darzugethō / sollē in eim schmeltzofen gschmeltzt werden / welchs auge eine zeitlang zugschlossen wirdt / mit welcher weiss bald auss dē goldt und pley ein werck (Werkblei) wirt /." Die Öfen waren die 1,8 m hohen Schachtöfen, wie sie bei „Silber" und „Blei" näher beschrieben sind. Arme kiesige und arsenikalische Erze wurden geröstet und „über die rohe Schicht" verarbeitet; der dabei fallende Stein wurde wiederholt gebrannt und auf Schwarzkupfer verschmolzen, welches dann mit bleiischen Zuschlägen entweder in Öfen oder Tiegeln durchgeschmolzen wurde, „welcher weiss das pley das goldt in sich zeucht". Das dabei erhaltene Werkblei wurde dann weiter auf Gold verarbeitet, d. h. auf goldhaltiges Silber vertrieben (s. Silber). Sehr reiche Golderze wurden in Tiegeln verschmolzen, unter Zusatz von Schwefel, Kupfer, Kochsalz, Weinstein; das geschmolzene Gemisch soll in flüssiges Silber gegossen werden. Das Schmelzen geschah auch in Tiegeln unter Zusatz von Schwefelantimon, Kupfer, Blei, auch Schwefel, Kupfer, Kochsalz und später Blei; der erhaltene Regulus wurde auf einem Aschenherde vertrieben, zum Teil unter nochmaligem Bleizusatz.

Die Scheidung der bei der Treibarbeit erhaltenen Gold-Silberlegierung geschah am Anfang des 16. Jahrhunderts in verschiedener Weise. Bei der schon erwähnten Scheidung mit Salpetersäure konzentrierte man die erhaltene Silbernitratlösung, zersetzte dieselbe in gläsernen Kolben in starker Hitze und schmolz den schwammigen Silberrückstand ein. Sehr alt war damals schon die Scheidemethode durch Zusammenschmelzen mit Schwefel, die der Mönch Roger schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Sie wurde hauptsächlich angewandt für goldarmes güldisches Silber. Daneben war noch die älteste Art der Scheidung, die Zementation üblich, deren Ausführung schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert in „De rebus metallicis et mineralibus" wie folgt beschreibt: Attenuatur aurum in laminas breves et tenues et ordinantur in vase, ita quod quilibet ordo laminarum subtus et supra habeat pulverem fuliginis et salis et lateris farinarum commistorum, et decoquitur in igne forti, donec purissimum est, et consumuntur in eo substantiae ignobiles." Das zu dünnen Blättchen ausgestreckte Gold wurde also in ein Pulver aus Ruß,

Salz und Mehl eingepackt und stark erhitzt, offenbar in geschlossenen Gefäßen. Wahrscheinlich ist die Scheidung mit Kochsalz von den Arabern ausgebildet worden, denn sie wird schon in Gebers Schriften (8. Jahrh.) erwähnt. Eine andere sehr alte Methode, Gold zu feinen, bestand darin, „das golt durch das spiessglasz (Antimonsulfid) zu giessen; von den Alten derhalben erfunden, damit das golt durch dieses fast gar rein vnd fein gemachet werden kann, umb dezweilen sie es auch dafür gehalten haben, dass diss das einzige mittel vnd sonst keines(?) sey, dadurch solches geschehen könne.“ Basilius Valentinus beschreibt das Verfahren der Scheidung durch Antimon in der „Offenbarung der verborgenen Handgriffe“ (15. Jahrhundert): „Nimm Gold, soviel du willst und sechsmal so viel des besten ungarischen Antimonii (Schwefelantimon), thue es in ein Schmelztiegel und lass es wohl fliessen; wenn es wohl geflossen ist, so geuss es in ein Giesspuckel . . . Wenn es kalt geworden ist, so . . . . schlage den König von den Schlacken ab, wiege den König (das Goldmetall am Boden) und (nach mehrmaliger Widerholung der Operation) . . . . setze den Regulum auf einen breiten Treibscherben in einem Ofen, unter einer Muffel, gieb ihm anfänglich ein gelind Feuer, darnach stärker, bis das Antimonium davon verraucht ist, und ein gelber Goldkuchen liegen bleibt.“

Zur Scheidung des Goldes vom Kupfer ließ sich die Treibarbeit nur verwenden, wenn das Gemisch wenig Kupfer enthielt, weil andernfalls zu viel Blei nötig gewesen wäre; für Gemische mit großem Kupfergehalt blieb nur die unvollkommene Methode des Saigerns übrig (s. „Silber“), die jedenfalls eine Erfindung des zehnten bis zwölften Jahrhunderts ist. Die Technik des Abtreibens, der Kupellation, war den Arabern im 8. Jahrhundert schon genau bekannt, denn Geber beschreibt dieselbe in der „Summa perfectionis magisterii“ sehr ausführlich, er bespricht dabei die Masse und Herstellung der Kapelle, den Salpeterzusatz zur Beschleunigung usw., er weiß, daß der Kupellation nur Gold und Silber widerstehen.

Bemerkenswert ist es jedenfalls, daß erst die 1520 geschlagenen Joachimstaler die ersten Silbermünzen sind, welche kein Gold mehr enthalten. Demnach scheint die Kunst der Goldscheidung bis um das Jahr 1500 auf keiner besonders hohen Stufe gestanden zu haben.

Der Stand der Metallurgie des Goldes in der ganzen dritten Periode von 1500—1800 erhebt sich nicht um viel über den am Anfang des 16. Jahrhunderts. Bei der Gewinnung des Goldes nach der Amalgamationsmethode wurden die reinen Goldschliche, die

nur gediegenes Gold enthielten, wie uns Lazarus Ercker (Aula subterranea 1574) mitteilt, vor dem eigentlichen Anquicken, mit starkem Essig und Alaun behandelt, welche man einen Tag einwirken ließ, dann erst rührte man das Quecksilber ein, goß warmes Wasser auf und trennte schließlich den Schlich vom Amalgam. Letzteres wurde durch Leder gepreßt und das Quecksilber auf flachen Scherben im Feuer verrauchen lassen oder aber man destillierte das Quecksilber ab aus „eisernem Kruge, den du bis an den Bauch von einander nehmen kannst". Dasselbe Verfahren gibt Balt. Rößler in seinem „Speculum Metallurgiae politissimum" (der vor 1673 verfaßt ist) an. Das Abdestillieren des Quecksilbers zur Wiedergewinnung des Metalles war entschieden ein Fortschritt gegen das Abrauchen, weil jetzt nicht mehr alles Quecksilber verloren ging, sondern ein großer Teil durch Kondensation wieder gewonnen wurde. Das gewonnene Gold wurde mit etwas Borax oder Blei eingeschmolzen und in Zaine gegossen. Obiges Verfahren stand in Ungarn in Anwendung. Goldschliche, welche nicht nur gediegenes Gold enthielten, wurden „in Röstöfen gebrannt, um das Erz mürbe zu machen", und dann angequickt. Die Erze oder Rückstände, welche sich durch Quecksilber nicht extrahieren ließen, wurden mit Silbererzen verschmolzen; kiesige Golderze z. B., die von Eule in Böhmen, wurden mit Schwefelkies auf Rohstein verschmolzen, dieser auf Kupfer verarbeitet und letzteres gesaigert. Reiche Goldschliche wurden mit Blei verschmolzen (Ercker, Rößler).

Im letzten Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts versuchte man auch die Amalgamation der Golderze in Fässern in Ungarn, nachdem sich die Fässeramalgamation für silberhaltige Produkte trefflich bewährt hatte. Diese Methode erwies sich aber als unzulänglich, da nur ca. $^1/_4$ des Goldgehaltes ausgebracht wurde. Besser arbeiteten die Salzburger Goldmühlen, welche $^4/_5$ des Goldes ausbrachten. Auch Waschgold brachte man aus Goldsanden ebenfalls nur sehr unvollkommen aus, da das Verwaschen bis zu einem sehr reichen Goldschlich fortgesetzt wurde. Die Behandlung des Goldamalgams hatte insofern eine Verbesserung erfahren, als man besondere Ausglühöfen für die Destillation des Quecksilbers (wie für das Silberamalgam) benutzte, wodurch der Quecksilberverlust unbedeutend wurde. Die Gewinnung des Goldes aus Schwefelkiesen und aus Erzen ohne Silber gab schließlich in Goldmühlen das beste Resultat, da sich die Roharbeit und Behandlung des Rohsteines mit Blei oder

Bleierzen als ein sehr unvollkommener und kostspieliger Prozeß erwies. Sowohl für das Gold aus den Goldmühlen, als auch von dem Schmelzprozeß war stets eine Scheidung nötig.

Die Methoden der Goldscheidung in der Periode von 1500 bis 1800 blieben im großen und ganzen dieselben wie zu Agricolas Zeiten, hinzugekommen war nur die Scheidung mit Königswasser. Die Methode der Zementation war noch am Anfang des 19. Jahrhunderts bei uns in Gebrauch und wurde in der Weise ausgeführt, daß die zu Blättchen ausgestreckte Legierung von Gold und Silber in Tiegeln mit Zementpulver, bestehend aus 1 Teil Kochsalz, 1 Teil kalziniertem Eisenvitriol und 1 Teil Ziegelmehl, 12 bis 18 Stunden geglüht wurde. Das entstandene Chlorsilber wurde von dem Ziegelmehl aufgesogen, aus dem das Silber nur mit großen Verlusten (durch Amalgamation) wieder gewonnen wurde. Dabei war das Gold nur 87,5—91,7 % fein. Das Verfahren verschwand am Anfang des Jahrhunderts in Europa, war dagegen 1833 noch in Santa Fé de Bogota in Südamerika in Betrieb und soll jetzt noch in Japan Anwendung finden. — Die Scheidung von Gold und Silber durch Schwefel war bis zum Ende des 18. Jahrhunderts zu ziemlicher Vollkommenheit ausgebildet worden, sie wurde in der Petersburger Münze benutzt und gab zuletzt nur einen Verlust von 0,16 % der Edelmetalle. Das Silber wurde granuliert, noch naß mit $^1/_8$ Schwefel gemengt, im bedeckten Tiegel langsam zum Schmelzen gebracht, eine Stunde erhitzt. Zu dem Schmelzfluß setzte man noch etwas Silber, goß in einen Gießbuckel und trennte nach dem Erkalten das Plachmal oder Schwefelsilber von dem Goldregulus. Ganz ähnlich war der sogenannte Pfannenschmiedprozeß: Silber wurde mit $^1/_8$ Schwefel eingeschmolzen und von Zeit zu Zeit Glätte aufgestreut; es bildet sich Schwefelblei und Silber, welches das fein zerteilte Gold aufnimmt und den Regulus bildet. Der Prozeß war unvollständig und verlangte mehrere Wiederholungen und Nacharbeiten; er stand in Oker und in Kremnitz in Ungarn bis in die 30er Jahre noch in Anwendung. Im 16. Jahrhundert benutzte man in der Münze zu Delhi in Hindostan eine Scheidung durch Schwefel und Kupfer, welche Alonzo Barba 1640 und Perez de Vargas beschrieben. Die Scheidung „durch Guß und Fluß," war namentlich im 18. Jahrhundert viel gebräuchlich (Schlüter 1738), sie hat sich in der Dresdener Münze bis zum Jahre 1846 gehalten. Diese Methode eignete sich besonders für Gold, welches reicher als 50 % ist; dieses wird mit der dreifachen Antimonmenge, event.

unter Schwefelzusatz eingeschmolzen, es entsteht ein Antimon-Goldregulus und Schwefelsilber. Der Regulus wird nach Wiederholung der Operation unter der Muffel oder im Silberbrennofen verblasen und gibt ein Gold von 99,3 %.

Eine bessere Scheidung als diese trockenen Methoden gab die Scheidung durch Salpetersäure oder „durch die Quart". Man glaubte nämlich herausgefunden zu haben, daß der Goldgehalt der Legierung nicht über $^1/_4$ derselben betragen dürfe, wenn das Gold silberfrei zurückbleiben soll. Die Scheidung gelingt jedoch auch noch, wenn das Verhältnis 1 : 1 $^3/_4$ ist. Goldärmere Legierungen reicherte man durch den erwähnten Pfannenschmiedprozeß an. Die granulierte Legierung wurde in Salpetersäure gelöst, der Rückstand mit Salpetersäure oder Schwefelsäure ausgekocht und zusammengeschmolzen. Aus der Silbernitratlösung erhielt man durch Glühen metallisches Silber oder man fällte mit Kupfer, oder man schlug das Silber als Chlorsilber mit Kochsalz nieder. Diese Methode liefert Gold von 99,8 %, in Verbindung mit der Schwefelsäurelaugerei sogar 99,95 %, und Silber von 99,8 %. Die Scheidung durch die Quart war früher stark im Gebrauch, es hat dann dem billigeren Schwefelsäureverfahren Platz machen müssen. Trotzdem führte die Münze von Philadelphia noch 1866 und die von San Franzisko 1867 die Salpetersäurescheidung wieder ein. — Als neues Scheidungsverfahren trat, wie erwähnt, in der Periode von 1500—1800 die Scheidung mit Königswasser auf. Geber im 8. Jahrhundert wußte schon, daß Gold sich im Königswasser löst; Glauber rühmt 1648 im „Furnis novis philosophicis" diese Scheidung mit Königswasser („spiritum salis, mit gemeinem Salpeter, den man darin zergehen läßt, gestärket", oder Salpetersäure mit Salmiak vermischt), er hat auch ein Mittel gekannt, das Gold dann aus der Lösung metallisch niederzuschlagen, er gibt es aber nicht an. Kunkel reduziert mit Essig oder Spiritus vini (Chymische Anmerkungen 1677); im „Laboratorio chymico" sagt er: „Es läßt sich das Gold mit einer Solutione Mercurii, welche durch aqua fort geschicht (salpetersaures Quecksilber) praecipitieren und giebt einen braunen Kalk." „In summa, solche gefalle, wem sie will (weil der Niederschlag Quecksilber hält), mir stehet die nachfolgende besser an. Wenn das Gold solviret ist, so solvire einen Vitriol in gemeinem Wasser, je venerischer und blauer (d. h. kupferhaltiger) solcher, je besser er ist; selbigen gieße nach der Filtrirung in die Solutionem Solis (Goldlösung), so fällt dein Gold gar schön und hochfein, — — auf solche

Art kann man das Gold am allerfeinsten haben." Kunkel irrt insofern, als gerade eisenreicher Vitriol besser ist als kupferreicher. Eisenvitriol empfahl später wieder Brandt 1752. Nach Lampadius (1804) behandelte man die Granalien mit Königswasser im Glaskolben, goß die Goldlösung ab und digerierte noch einmal mit Königswasser; das Silber löste man in Salpetersäure und fällte mit Salzsäure; das Gold wurde durch Eisenvitriol ausgefällt. Man verwendete die Königswasserscheidung nur für Silber, welches mehr als den 4. Teil Gold enthielt.

Von allen diesen Reinigungs- und Scheidungsverfahren verschwanden im zweiten Viertel des 19. Jahrhunderts alle, bis auf die Salpetersäure-Scheidung. Die Ursache war hierfür zunächst die Scheidung durch Schwefelsäure oder die Affination. Kunkel nennt in seinem „Laboratorio chymico" schon die Schwefelsäure als Scheidungsmittel von Gold und Silber, und er gibt an, daß Vitriolöl das Gold nicht auflöse. Hierauf machte Brandt 1748 wieder aufmerksam. Scheffer legt dann 1753 in den Schriften der Stockholmer Akademie klar auseinander: „Die Vitriol- oder Schwefelsäure löset das Silber ebenfalls auf, wenn kein Wasser darunter ist, aber das Gold rühret sie nicht im geringsten an, so, daß Silber und Gold sich dadurch vollkommen von einander sondern lassen. Aber solche Vitriolsäure ist viel kostbarer (damals!) als die Salpetersäure, und deßwegen ist es nicht nützlich, sie zu dieser Absicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger kosten." D'Arcet führte 1802 in Paris die Scheidung mittels Schwefelsäure in die Praxis ein. Dieser Prozeß ist jetzt auf fast allen Scheideanstalten gebräuchlich, soweit sie nicht die elektrolytische Scheidung, den Möbiusprozeß, benutzen. Die Schwefelsäurescheidung bietet den Vorteil, daß man Gold-Silberlegierungen mit jedem Goldgehalte verarbeiten kann und daß das Arbeiten mit der konzentrierten Schwefelsäure eine Benutzung von Kesseln aus weißem Eisen zuläßt. Der Scheidung geht ein Feinbrennen des Scheidematerials voraus. Das rückständige Gold ist beim Zusammenschmelzen 998—999 fein. Um auch die letzten Reste von Silber zu entfernen, muß das Gold in Königswasser gelöst und mit Eisenvitriol ausgefällt werden. Der Prozeß ist bei den heutigen Schwefelsäurepreisen viel billiger als alle die angeführten und liefert eine weit reinere Scheidung. Übertroffen wird die Affination nur noch durch die elektrolytische Gold-Silberscheidung nach dem Verfahren von Möbius. Dieses Verfahren fand 1887 in Pittsburgh, 1891 in St. Louis Eingang in die Praxis und

steht außerdem noch in der Scheideanstalt in Frankfurt a. M., zu Allegheny City und ein paar anderen Anstalten in Betrieb. Die Legierung, welche mindestens einen Feingehalt von 950 Tausendteilen haben muß, wird in der Form von Platten als Anode in ein Bad aus $^1/_{10}$ % Salpetersäure gehangen und mit einer elektromotorischen Kraft von 1 $^1/_2$ Volt mit 350 Ampère pro qm elektrolysiert. Das Silber setzt sich in Kristallen an der Kathode an, Gold bleibt in den die Anode umhüllenden Baumwollsäckchen. Durch einfaches Auskochen mit Salpetersäure erhält man Gold von über 999 Tausendteilen. Die eingeschmolzenen Silberkristalle geben ein Silber von 999,5, welches vollkommen goldfrei ist. Mit diesem Möbius-Verfahren läßt sich noch Silber mit Vorteil scheiden, welches nur 0,2 Tausendteile Gold enthält. Die Vorteile sind: geringere Kosten, geringere Silberverluste, Wegfall der Entwickelung schädlicher Dämpfe und schnelles Arbeiten. Die Elektrolyse hat auf den angegebenen Werken die Schwefelsäurescheidung verdrängt und es steht zu erwarten, daß dieselbe noch weitere Verbreitung finden wird. Die erste elektrolytische Silberraffinerie in den Vereinigten Staaten, die von der Pennsylvania Lead Co. bei Pittsburg erbaute Anlage, welche eine Leistung von 900—1200 kg Silber täglich hatte, ging 1897 ein. Auch die Anlage der St. Louis Smelting & Refining Co. wurde 1899 aufgegeben. Dagegen wurde 1895 von Guggenheim zu Perth Amboy (New York) eine Anlage errichtet, welche später umgebaut und erweitert wurde; sie ist die größte der Welt und produzierte 1901 täglich 2250 kg Silber. Weiter besteht noch in Amerika die Silberelektrolyse in Betrieb bei Balbach, Newark, mit einer täglichen Leistung von 900 kg, und auf den Globe-Schmelzwerken zu Denver (seit 1898) mit einem Ausbringen von 600 kg. Auch in London (Johnson & Sons) ist der Möbiusprozeß in Betrieb.

Bei dem von Möbius später konstruierten Apparate benutzte er ein über Rollen laufendes Silberband ohne Ende als Kathode, die anschießenden Silberkristalle wurden durch eine Vorrichtung abgestrichen. Diese Bandmethode stand in Amerika in St. Louis in Betrieb, wurde aber aufgegeben, da die Kristalle nur schwierig zu entfernen waren. Nach Überwindung dieses Mangels benutzen die Globe-Werke jetzt wieder die Bandmethode.

Das Anodenmaterial für den Möbiusprozeß liefert das goldhaltige Silber vom Treibprozeß (Bleischmelzen) oder die Gold-Silberlegierung, welche die Anodenschlämme der Kupferraffination durch Elektrolyse (s. „Kupfer“) liefern. Die Scheidung mit Schwefelsäure soll sich

noch vorteilhaft verwenden lassen bei Legierungen bis zu 0,02 % Gold, die Salpetersäurescheidung dagegen nicht mehr unter 0,05 %, andererseits die Elekrolyse noch bis zu 0,002 % Gold. Eine andere Scheidemethode, welche im 19. Jahrhundert aufkam, benutzte Lewis Thompson (1838). Er leitete Chlor durch eine geschmolzene Gold-Silberlegierung, wobei nur das Silber in Chlorid verwandelt wird. Dieses Verfahren wurde 1867 durch Bowyer Miller in der Münze zu Sidney, später auch in der Londoner Münze zur Goldscheidung benutzt; es lieferte Gold von 991—997 Tausendteilen. Das Verfahren ist nicht mehr in Gebrauch.

Ganz wesentlich haben sich nun im 19. Jahrhundert die Methoden der Goldgewinnung gegen früher geändert. Die Goldgewinnung durch Waschen des Goldsandes ist in bezug auf das Ausbringen ein höchst unvollkommener Prozeß, indem nur ungefähr 50 % des Goldgehaltes gewonnen werden. Die feinsten Flitterchen werden mit dem Sande weggespült. Eine Reihe verbesserter Waschvorrichtungen kamen in Californien, nach Entdeckung der dortigen Goldseifen in Anwendung. Das erste Probewaschen geschah in einem tellerartigen Blechgefäß, ebenso wie heute noch in Mexiko und Südamerika das Verwaschen von Goldsand in der sogenannten Batea, einer flach kegelförmigen Holzschüssel, oder bei den Negern in Afrika in einer Kürbisschale, geschieht. Die nächste Verbesserung in Californien war die Wiege (Cradle, Rocker), ein Kasten mit einem Siebboden und darunter einem geriffelten Boden, der in schaukelnde Bewegung versetzt wurde und aus dem mit einem Wasserstrahl grober und feiner Sand hinausgespült wurde. Der Goldverlust ist auch hier noch sehr hoch. Wirksamer noch war der long Tom, bestehend aus zwei geneigten Gerinnen mit Querleisten, von denen das obere Gerinne am tieferen Ende mit einem Sieb verschlossen ist, um größere Sande zurückzuhalten. Auch hier arbeitet man mit Wasserspülung. Der long Tom verarbeitet fünfmal soviel Sand wie die Wiege. Beide Instrumente benutzen jetzt nur noch die Chinesen, welche die alten Californischen Halden nachwaschen. Der nächste Schritt waren die Sluices, die auch jetzt noch in Nordamerika vielfach in Anwendung sind. Es sind das hölzerne Gefluder von 0,4 bis 0,55 m Breite und wenigstens 0,22 m Tiefe, die zu mehreren hundert Meter langen Gerinnen zusammengesetzt werden. Quer- und Längsleisten am Boden der Gerinne dienen zum Auffangen des Goldes und zum gleichzeitigen Zerkleinern der tonigen Massen. Meist bringt man noch etwas Quecksilber in die Sluices, um so das Gold gleich

zu amalgamieren. Das Erz wurde von oben mit einem Wasserstrahl heruntergespült. Aus diesen sehr leistungsfähigen Sluices, dem Gerinnesystem, entwickelte sich nachher der sogenannte hydraulische Abbau, eine Gewinnungsmethode, welche zwar etwas roh ist, die aber in äußerst kurzer Zeit bedeutende Land- und Geschiebemengen ohne weitere Handarbeit von ihrer Lagerstätte in die Waschapparate befördert. Dieser Abbaumethode verdankt Californien nach Eglestons Meinung mehr, als den übrigen Erfindungen für Berg- und Hüttenbetrieb. Dieselbe kam 1852 in Californien auf und besteht darin, daß man Wasserstrahlen unter starkem Druck gegen die Kiesablagerung einer Berglehne wirken läßt, wodurch man auf einfache Weise das Material der Kiesbank lockerte und das Waschgut in die Sluices beförderte. Die Kosten dieser Aufbereitung waren sehr gering. Die Kosten, um 1 Kubikyard = $^3/_4$ Kubikmeter Kies zu verarbeiten, betragen mit der Pfanne 80 ℳ, mit der Wiege 20 ℳ, mit dem long Tom 4 ℳ, durch Stollenbetrieb 6,50 — 3,60 ℳ, durch hydraulischen Betrieb 2,80 — 0,08 ℳ. Der Goldverlust bei dem hydraulischen Betrieb wird kaum unter 20 % liegen, kann aber bis 50 % steigen. Man verband den hydraulischen Betrieb mit der Amalgamation, indem man Quecksilber in die Gerinne brachte; der Quecksilberverlust betrug 10 — 15 %, jedoch auch bis 37,5 %. Infolge der ungeheuren Schuttmassen, welche die hydraulische Abbaumethode lieferte, wurde das Verfahren 1883 untersagt, 1889 zwar wieder gestattet, die Bedeutung des Californischen Bergbaus war aber schon vorüber. Jetzt sind wieder einige hydraulische Betriebe für Goldgewinnung in Nordamerika (Oregon, Nevada) im Gange.

In Rußland wendet man bei der Goldgewinnung fast genau dieselben Apparate an wie bei der Platingewinnung, nämlich Waschtrommeln, und für tonige Massen Rührbottiche und Waschherde.

Eine andere Art der Goldgewinnung aus Sanden ist das in Australien, Californien, in Brit.-Columbien und neuerdings auch in Sibirien übliche Goldbaggern. Diese Art (gold dredging) wurde zuerst 1864 in Neuseeland, 1881 in Australien angewandt. Durch eine Baggereinrichtung auf Schiffen wird der goldhaltige Grund von Flüssen heraufgeholt und in einer Art Sluices, deren Boden mit Kokosmatte belegt ist, aufbereitet. Die so erhaltenen Konzentrate werden dann in besonderen Apparaten amalgamiert. Die Kosten der Verarbeitung mit dem Goldbagger betragen für den Kubikmeter Sand und Geröll 20 — 25 Pf.

Zu ganz anderen Apparaten ist man auf den australischen Goldfeldern gekommen, veranlaßt durch den dort herrschenden Wassermangel. Man bedient sich hier zur Goldgewinnung aus den Sanden kleiner Trockenaufbereitungsapparate, bestehend in sogen. „Blowers“ und „Jiggers“. Letztere sind mehrfach zusammengesetzte Siebvorrichtungen, die viel Gold verloren gehen lassen. Bei den Blowers fällt nach Absieben des gröberen Sandes das feine Material mit dem Golde auf ein feines Sieb, durch dessen Öffnungen von unten mit einer Art Blasebalg Luft gepreßt wird, welcher die sandigen und tonigen Partikelchen wegbläst, das Gold aber hindurchfallen läßt.

Bessere Resultate, als das Verwaschen allein, gibt die Amalgamation des Goldes in den goldhaltigen Sanden. Dieselbe war schon bei den Goldwäschen in Böhmen und am Rhein im 15. Jahrhundert in Gebrauch, sie wird auch heute noch in ihrer einfachsten Form benutzt, meist allerdings, bei moderneren Goldgewinnungsanlagen, in Verbindung mit der Zerkleinerung der Erze, und zwar dann in einer Reihe verschiedenartiger Apparate. Die Amalgamation kann nur das als „Freigold“ enthaltene metallische Gold extrahieren. Das durch Wegspülen des Sandes zurückbleibende Goldamalgam wurde und wird noch durch Segeltuch oder Leder gepreßt, um das überschüssige Quecksilber zu entfernen, und dann durch Erhitzen vom Quecksilber befreit. Letztere Operation besteht jetzt in einer Destillation in geschlossenen Gefäßen, wobei das meiste Quecksilber wieder gewonnen wird.

Eine Form der Amalgamation von Golderzen, die vereinzelt noch in den Vereinigten Staaten auf kleineren Werken in Anwendung steht, ist die Arrastra-Amalgamation, die in Zentral- und Südamerika häufig und fast ausschließlich zur Amalgamation von Silbererzen benutzt wird. Die zerkleinerten Erze werden unter schweren Mahlsteinen, die an einer horizontalen Achse hängend auf dem Boden schleppen, mit Quecksilber zusammengerieben. Die Bewegung der Schleppmühle geschieht durch Maultiere. Das erhaltene Goldamalgam wird dann im „Settler“, einer Art Rührbottich, von dem Sande getrennt, durch Segeltuch gepreßt und ausgeglüht. Das Ausbringen des Goldes in der Arrastra beträgt 70 % vom Goldgehalte des Erzes.

Die meiste Verbreitung und ausgedehnteste Anwendung für die Zerkleinerung der Erze mit gleichzeitiger Amalgamation finden die Pochwerke. Die Pochwerksamalgamation begann 1851 in Californien im Grass Valley. Das alte deutsche Holzpochwerk wurde hier durch Eisen ersetzt, die Pochstempel, meist fünf Stück, erhielten ein be-

deutendes Gewicht, welches z. B. jetzt in Transvaal für die fünf Stempel 600 kg beträgt. In den Pochtrog wird kontinuierlich Erz und von Zeit zu Zeit Quecksilber eingetragen, unter beständigem Zufluß von Pochwasser. Der Pochtrog besitzt an der Vorderseite eine mit einem Siebe verschlossene Austragsöffnung, häufig auch, zur Aufnahme des gröberen Goldes, an den Wänden amalgamierte Kupferplatten. Da nun im Pochtroge sich nicht alles Gold amalgamiert, so wird die Pochtrübe aus dem Pochtroge über mehrere hintereinandergereihte amalgamierte, häufig auch versilberte Kupfer- oder Munzmetall-Platten geführt, auf denen ein weiterer Teil des Goldes amalgamiert wird und sich als Goldamalgam anhäuft. Man rechnet auf einen Pochstempel eine tägliche Leistung von 1—5 t Erz. Das Ausbringen der Pochwerksamalgamation beträgt ungefähr 70 % des Goldes. Hiervon werden $^1/_5$ im Pochtrog, $^4/_5$ auf den Platten aufgefangen. In Siebenbürgen, wo die Pochtrübe in Quickmühlen weiter verarbeitet wird, betrug das Ausbringen 82 %.

Das in Pyriten und Arsenkiesen enthaltene Gold kann nicht durch Amalgamation gewonnen werden. Die Sulfide der Pochtrübe werden in besonderen Apparaten konzentriert und für sich besonders behandelt, und zwar verschmolzen oder mit Chlor behandelt oder in Einzelfällen durch lang dauernde Laugerei mit Cyankalium extrahiert.

Die Pochwerksamalgamation spielt eine große Rolle in den Vereinigten Staaten, in Australien, in Siebenbürgen und namentlich am Witwatersrand in Südafrika. An die Kupferplatten schließen sich Gerinne mit Vorrichtungen, um das Amalgam aufzufangen, die gröberen meist noch goldreichen Sulfidschliche gehen zu Aufbereitungsanlagen, von denen namentlich die Frue Vanners, Schüttelherde mit bewegter endloser Gummiplatte, sich großer Beliebtheit erfreuen; auch Rund-, Stoß- und Kehrherde kommen zur Verwendung.

Neben der Pochwerksamalgamation ist noch eine andere Art der Amalgamation, die Mühlenamalgamation, in Gebrauch, so in verschiedenen Staaten der Nordamerikanischen Union, in Australien, Ungarn und Siebenbürgen. Besonders viel gebraucht wird die Huntington-Mühle, weniger die Crawford-Mühle. Das in Steinbrechern vorgebrochene Erz wird in den Mühlen weiter zerkleinert und gleichzeitig amalgamiert, auch hier gehen die austretenden Erze über Kupferplatten und bei sulfidischen Erzen findet noch eine Aufbereitung meist auf Frue Vanners wie beim Pochwerk statt. Die Mühlen setzen 12—30 t Erz in 24 Stunden durch. Der Durchmesser schwankt zwischen 1—1,8 m. Für kleinere Mengen Erz

findet häufig erst eine Zerkleinerung und Aufbereitung statt, ehe man zur Amalgamation schreitet; letztere findet dann in Eisenmörsern (Siebenbürgen), rotierenden Fässern (Brasilien) oder Quickmühlen statt. Diese Quickmühlen hatten schon im 16. Jahrhundert, und haben noch heute in Ungarn und Österreich einige Bedeutung. Die Tyroler und ungarische Mühle besteht aus gußeisernem Mühlbottich mit rotierenden Läufern. Die Entgoldung der Trübe findet meist in mehreren hintereinander aufgestellten Mühlen statt. An Stelle dieser Mühlen tritt in neuester Zeit mit Vorteil der Laszlo-Amalgamator (Boicza, Ruda in Siebenbürgen), welcher ebenfalls aus zwei zusammenarbeitenden Mühlen besteht, von denen die obere einen Boden mit radial angeordneten Eisenzähnen, zur besseren Amalgamation, besitzt. Das Goldausbringen beträgt 50—80 % bei 30—35 g Quecksilberverlust auf die Tonne Erz.

Die Trennung des Goldes vom Quecksilber im Amalgam geschieht auf größeren Werken durch Destillation des Quecksilbers aus liegenden Zylindern, eisernen Tiegeln oder Gußeisenretorten, die Verdichtung der Quecksilberdämpfe erfolgt durch Wasser.

Neben der Amalgamation der Golderze sind im 19. Jahrhundert zwei wichtige andere Verfahren in Anwendung gekommen, welche gestatten, das Gold aus eigentlichen Golderzen zu gewinnen durch Überführung desselben in die Form wasserlöslicher Salze. In dem einen Falle wird Gold in seine Chlorverbindung übergeführt (Plattner-Prozeß), im andern Falle in Kalium-Gold-Cyanür (Mac Arthur Forrest-Prozeß).

Der Plattner-Prozeß. In den Jahren 1846 und 1847 fanden Plattner und Percy gleichzeitig und unabhängig voneinander die Tatsache, daß Chlor, dessen goldlösende Kraft schon längst bekannt war, sich passend für die Extraktion des Goldes aus Erzen verwenden lasse. Plattner hatte dieses Verfahren zur Entgoldung der Reichensteiner Arsenikabbrände vorgeschlagen. Schon 1848—1849 erschienen Veröffentlichungen von Cöster, Duflos und Lange, dem Direktor der Reichensteiner Werke, welche die Ausführbarkeit des Plattnerschen Verfahrens bestätigten. Percy teilte seine Versuche erst 1848 auf einem Meeting der British Association zu Swansea mit. Das Chlorextraktionsverfahren wurde 1858 von Deetken nach Grass-Valley in Californien verpflanzt. Durch Deetken, Küstel und Hoffmann den amerikanischen Verhältnissen angepaßt, gelangte das Verfahren seit 1863 zu großer Bedeutung in den Vereinigten Staaten

und kam später von hier nach Australien und Südafrika. Durch Chlor lassen sich eine Reihe Erze mit Vorteil verarbeiten, aus denen Quecksilber das Gold nicht ausbringt, namentlich Pyrite, welche Gold sehr fein verteilt enthalten. Chlorbehandlung verlangt bei Arsen-, Antimon- und Schwefelmetallen eine vorherige Röstung, um das Gold freizulegen und die Metalle in Oxyde zu verwandeln. Die chlorierende Röstung findet statt in Fortschaufelungsöfen, rotierenden Zylindern, O'Harra-Öfen und Spenceöfen, auch in Öfen nach dem Gerstenhöferschen Prinzip (vergleiche Silber). Das aus dem Ofen gezogene Erz wird auf einem Kühlboden ausgebreitet, mit 4 bis 5 % Wasser befeuchtet und mit Chlor behandelt. Die Chloration geschieht in feststehenden oder drehbaren Gefäßen, am besten in rotierenden Zylindern, in denen die Reaktion schneller verläuft und das Ausbringen höher ist. Besonders vorteilhaft ist es, das Chlor (aus Chlorkalk und Schwefelsäure) in den rotierenden Gefäßen selbst zu erzeugen. Die Anwendung von Druck ist wieder aufgegeben worden. Aus den erhaltenen Goldchloridlaugen wird Gold durch Ferrosulfat ausgefällt, oder man filtriert die Goldlösung durch Holzkohle, wobei das Gold auf der Holzkohle ausgefällt wird (Mount Morgan in Queensland). Die getrocknete Holzkohle wird verbrannt, die 75 % Gold haltende Asche in Tiegeln eingeschmolzen. Der Niederschlag der Ferrosulfatlösung wird mit Schwefelsäure und Kochsalzlösung gewaschen und ebenfalls mit Borax, Kochsalz und Salpeter eingeschmolzen; die Feinheit des Goldes beträgt 800—900, selten 960 Tausendstel. Man hat auch Schwefelwasserstoff zur Ausfällung benutzt (Deadwood in Dacota). Das Goldausbringen beträgt 90—94 %. Die Anwendung von Brom statt Chlor zur Extraktion des Goldes hat sich in der Praxis nicht einbürgern können.

In Reichenstein in Schlesien, wo der Plattnersche Chlorprozeß zuerst praktisch durchgeführt wurde, waren vorher zur Verarbeitung der Arsenkiesabbrände eine Reihe Verfahren, meist ohne dauernden Erfolg, benutzt worden. Um 1525 wurde das Erz gepocht, geröstet, mit Holzkohle auf Rohstein verschmolzen, dieser über Blei gestochen und das Blei abgetrieben. Man erhielt in einer Woche aus 18—24 t Erz 90—120 g Gold.

Was früher für ein Verfahren üblich gewesen ist, weiß man nicht, im Breslauer Stadtarchiv ist nur angegeben, daß 1504 „der erbar tuchtige Iheronimus Erffurt durch seine mühe und freie kunst mehr (gold) denne noch so vil wie vormals aus dem ertzte gemacht" habe.

Ende des 17. Jahrhunderts führte der Feldapotheker Joh. v. Scharffenberg ein anderes Verfahren ein, bei dem Arsen das Hauptprodukt war und Gold nur als Nebenprodukt aus den Brandschlichen gewonnen wurde. 1776 versuchte man das Verschmelzen mit Bleischlacke zu Neustadt an der Dosse, das Verfahren gab dort gute Resultate, wurde aber 1792 eingestellt. 1791 begann man die Verbleiung auf der Tarnowitzer Hütte, die Versuche wurden eingestellt, 1804 wieder aufgenommen; nach andern Versuchen 1814 nochmals aufgenommen, jedesmal ohne ökonomischen Erfolg. 1795 hatte Lampadius auf der Halsbrücker Hütte mit Amalgamation versucht, ohne viel zu erreichen. Auch die 1835 unternommenen Versuche, die Erze zu konzentrieren und amalgamieren, blieben resultatlos. 1841 behauptete Plattner, daß das Gold nach dem Rösten der Kiese durch Chlor extrahiert werden könne. Durch Lange wurde dann dieses Verfahren um 1850 betriebsmäßig durchgeführt. Die Abbrände enthalten nur 0,0022—0,0024 % Gold.

In Deloro (Canada), wo ähnliche goldhaltige Mixpickelerze vorkommen, gab die Chloration nur geringes Ausbringen, die Behandlung der Erze mit dem 1886 eingeführten Sulman-Teedschen Bromcyan-Prozeß nur ca. 50 % des Goldes. Jetzt verarbeitet man die Erze erst im Pochwerk unter gleichzeitiger Amalgamation, im Pochtrog erhält man 57—60 % des Goldes, aus den aufbereiteten Konzentraten und Schlämmen durch Bromcyan 87—92 %, also zusammen eine Extraktion von 90 %.

Der Mac Arthur-Forrest-Prozeß. Nach Gores Mitteilung hätte zuerst Scheele 1782 in seinen „Chemischen Versuchen" die Löslichkeit der Gold- und Silbercyanide im Überschuß des Lösungsmittels beschrieben. Hagen (Untersuchungen 1805) gibt dann ebenfalls an, daß Cyankalium Gold und Silber bei Luftzutritt auflöse. In Thompsons Chemie 1807, und bei Proust 1806 (Annal. de Chemie et Phys. 1806) finden sich ebenfalls Angaben über die Löslichkeit des Goldes in Cyanidlösungen. Die erste praktische Anwendung dieser Erkenntnis machte 1840 Elkington bei seinen galvanoplastischen Versuchen. Nach Wurtz (Min.-Ind. V) soll der eigentliche Erfinder der Elektrolyse der Goldcyanidlösungen ein Chemiker Wright aus Birmingham sein, auf dessen Mitteilungen das Elkingtonsche Patent sich gründe. Wichtige Beiträge zu diesem Gegenstande lieferten Prinz Bagration 1843 (Bullet. d. Kais. Russ. Akad.) und 1846 Elsner. 1867 nahm Julio H. Rae ein amerikanisches Patent auf Verwendung des Cyankaliums zur Verarbeitung

goldhaltiger Erze, 1880 Clark, 1881 Fancett, 1881 Sanders, 1885 Simpson und erst 1887 kamen die Patente von Mac Arthur und Forrest aus, in welchen bereits bekannte Tatsachen als neu geschützt wurden. Die Patente sind dann auch 1897 für ungültig erklärt worden.

Der Cyanidprozeß fand Eingang in die Praxis 1890 in Transvaal, wo er seine Ausbildung erfuhr, er ging dann 1893 nach den Vereinigten Staaten, Australien, Mexiko, Chile etc. und hat sich in großartiger Weise in kurzer Zeit entwickelt. Die jetzige Praxis der Cyanidlaugerei ist die folgende: Man röstet entweder die Erze vorher (Sulfide und Telluride) und laugt erst dann mit sehr stark verdünnten Cyankaliumlaugen, oder aber, was in Südafrika und Nordamerika fast ausschließlich der Fall ist, man gewinnt die gröberen Goldpartikelchen durch Pochwerksamalgamation und auf amalgamierten Kupferplatten, läßt die Pochtrübe über Frue Vanners gehen und scheidet auf diesen Planenstoßherden die Pyritschliche von den Sanden. Die Sande werden dann weiter durch Aufbereitung in Spitzkästen in gröbere Sande (tailings) und feine Schlämme (slimes) geschieden. Die Tailings werden dann in großen kreisförmigen Stahlbottichen von 10—12 m Durchmesser erst mit stärkerer Cyankaliumlauge (0,2—0,5 %) 24—48 Stunden lang, dann in einem zweiten Bottich mit schwächerer Lauge (0,1—0,25 %), dann mit einer noch schwächeren Lauge (0,02—0,1 %) und schließlich mit Wasser behandelt. Die Schlämme konnten bis vor kurzer Zeit nicht entgoldet werden, da sie sich nicht laugen ließen, erst in neuerer Zeit ist es gelungen, durch eine Laugung mit Bewegung noch ungefähr $^3/_4$ des in ihnen enthaltenen Goldes zu gewinnen.

Die sulfidischen Schliche behandelte man früher mit Chlor, seitdem sich aber gezeigt hat, daß auch diese durch Cyankaliumlaugen (0,4—0,6 %), allerdings in wesentlich längerer Zeit erst (12—18 Tage) entgoldet werden können (bis 80 %), ist in Südafrika die Chloration fast ganz verschwunden.

In Australien geschieht die Entgoldung der mit Sanden gemischten Schlämme durch Cyankaliumlaugen in Filterpressen.

Das Lösen des Goldes in Cyankalium geht nur vor sich unter Zutritt von Sauerstoff; man hat deshalb alle möglichen Oxydationsmittel zugesetzt, schließlich ist man bei dem billigsten, dem Luftsauerstoff, stehen geblieben, der namentlich beim Umschaufeln aus dem ersten in den zweiten Laugebottich Zutritt erhält. Die in

Australien im Großen angewandten Extraktionsversuche mit Bromcyan können noch nicht als abgeschlossen gelten.

Auf den Golden Gate Cyanid Works, Mercur, Utah, welche im Jahre 1898 erbaut sind, wird das Erz in elektrisch betriebenen Steinbrechern zerkleinert, getrocknet, durch Quetschwalzen in feines Pulver verwandelt, in Brownschen Röstöfen, welche täglich 75 t Arsenerze oder 150 t Talkerze durchsetzen, geröstet und gelangt in Laugebottiche, deren Dimensionen 7,5 × 15 × 1,5 m sind. Die ausgelaugten Rückstände kommen auf die Halde. Am Witwatersrand, auf den Henry Nourse Cyanide Works, einem der letzterbauten und größten (1898), werden die Tailings in Spitzlutten aufbereitet und gelangen in Laugebottiche von 12 m Durchmesser und 2,4 m Tiefe, welche 400 t fassen; die tieferstehenden Bottiche sind ebenfalls aus Stahl, 11 bez. 3 m. Die Laugerei dauert in den oberen und unteren Gefäßen je 6 Tage. Die Schlämme werden leicht ausgezogen mit Lösungen, von denen die stärkere nur 0,08 % Cyankalium enthält, das Laugen dauert nur je 24 Stunden; das Ausbringen auf der Robinsonanlage betrug 80 %. Die Sande werden mit einer 0,15 % Cyankalium haltenden Lauge behandelt, dann in den unteren Bottichen mit 0,5 %, aber nur kurze Zeit, dann mit 0,15 % und schließlich mit Wasser. Je nach der Größe der Bottiche, Natur der Erze dauert die Laugerei 50—150 Stunden.

Die Entgoldung der Laugen, d. h. die Ausfällung des Goldes aus denselben, geschieht durch Zink, welches frische Oberfläche haben muß, und welches daher in der Form frisch hergestellter Drehspäne in die Zinkkästen gepackt wird, durch welche die Cyanidlauge hindurchgeschickt wird. Neuerdings benutzt man an Stelle des reinen Zinkes Zinkspäne, welche einen Bleiüberzug erhalten haben durch Eintauchen der Späne in eine Bleiacetatlösung (Betty). Bei der Ausfällung mit Zink allein müssen die Laugen einen bestimmten Gehalt an Cyankalium haben, sonst ist das Zink unwirksam; energischer reduzierend wirken die Zinkbleispäne, infolgedessen kann man verdünntere Lösungen zum Laugen verwenden. Die von Siemens eingeführte elektrolytische Goldfällung ist ziemlich unabhängig von der Cyanidkonzentration, die Laugerei wird deshalb auch mit weit schwächeren Laugen vorgenommen. Der Prozeß wurde 1894 auf der Worcestergrube in Transvaal eingeführt; die starken Laugen hatten nur 0,05 bis 0,08 % Cyankalium, die schwachen 0,01 %. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt ebenfalls 75—80 %. Man verwendet zum Ausfällen Ströme von 0,5 Amp. pro qm und 2 Volt Spannung, als

Anoden dienen Eisenbleche, als Kathoden Bleifolien. Die Gold-Blei-Kathoden werden eingeschmolzen und das Gold durch Abtreiben gewonnen. Das erhaltene Gold ist 850—900 Tausendstel fein. Die Weiterverarbeitung der Zink-Gold-Schlämme aus den Füllkästen geschieht entweder durch Behandeln mit Schwefelsäure und Einschmelzen des Rückstandes mit Flußmitteln oder (Neuseeland) Oxydation des Zinkes durch Erhitzen und nachheriges Einschmelzen. Im ersteren Falle ist das Gold nur 600—700 Tausendstel fein, im letzteren etwas feiner. Die neusten Versuche gehen dahin, statt der Schmelzung in Tiegeln ein Eintränken in ein Bleibad vorzunehmen und die Goldbleilegierung abzutreiben (Tavener).

Zur Raffination des unreinen Goldes verwendet man jetzt seit 1896 vielfach die Elektrolyse, so in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt und in der Münze in Philadelphia. Das von Wohlwill ausgearbeitete Verfahren besteht in einer Elektrolyse einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten Goldchloridlösung. Die Spannung beträgt nur 1 Volt; der Prozeß verträgt große Stromdichten (1000 A./qm), daher verläuft die Scheidung von den Verunreinigungen und die Ausfällung des Goldes sehr rasch; das Verfahren ist im Vergleich zur Säurescheidung sehr billig und liefert fast chemisch reines Gold.

Goldproduktion.

Da die Edelmetalle, Gold und Silber, schon seit den ältesten Zeiten als Wertmesser benutzt worden sind, so lassen sich auch leichter Angaben über deren Produktion finden, als bei anderen Metallen, da man ihnen ganz natürlich mehr Interesse entgegenbrachte. Jedoch auch bei den Edelmetallen läßt sich die Produktionsstatistik nicht über einen gewissen Zeitraum mit Sicherheit zurückverfolgen. Im Jahre 1856 hat ein Russe Tarassenkò-Otreschkoff ein Buch „De l'or et argent etc." herausgegeben, in welchem er genaue Zahlenangaben vorlegt, wieviel Gold und Silber dem Gewicht nach in jedem Weltteile zur Zeit Christi Geburt vorhanden war und wieviel bis zur Entdeckung Amerikas gewonnen wurde. Derartige Zahlenzusammenstellungen sind willkürliche und zwecklose Phantasiegebilde. Auch die Zahlen über die Produktion seit der Entdeckung Amerikas sind von mehreren Gelehrten höchst willkürlich angenommen worden. Erst Alexander v. Humbold hat 1811 in seinem „Essai politique sur le Royaume de la Nouvelle Espagne" eine wissenschaft-

liche Statistik der Edelmetalle eröffnet. Seine Zahlen sind die Grundlagen der meisten späteren statistischen Zusammenstellungen; dieselben sind als klassisch anzusehen und haben später nur wenig Abänderungen erfahren.

In mustergültiger Weise ist dann von Ad. Soetbeer die Produktionsstatistik der Edelmetalle bis zum Jahre 1875 (Edelmetallproduktion, Peterm. Mitteil. Erg.-Heft 57, 1879), später bis 1885 (Materialien, Berlin 1886) fortgesetzt worden. Für die Jahre 1885—95 hat W. Lexis (Edelmetallgewinnung und Verwendung, Jahrb. für Nationalök. 1896) eine Zusammenstellung der Weltproduktion gegeben. Andererseits liegen für dieselbe Zeit, von 1885—92, von Hauchecorne (Silberkommission, Berlin 1894) und von 1893—95 von A. de Foville (Rapport au ministre des finances etc., Paris 1896) Berichte über die Produktion an Edelmetall vor, welche als Unterlage bei Verhandlungen über Währungsfragen dienten. In der nachstehenden Tabelle sind für die Jahre 1885—95 die letzteren Angaben benutzt worden.[1])

Zusammenstellungen der letzten Jahre über Edelmetallproduktionen werden fortlaufend von der „Mineral-Industry“ nach offiziellen Angaben und privaten Ermittelungen veröffentlicht.

Nach Soetbeer sind die Edelmetallmengen dem Lande zugezählt, in welchem die Erze verhüttet wurden; diese Methode ist genauer als diejenige, die in anderem Lande gewonnene Metallmenge dem Produktionslande der Erze zuzuzählen, wie sie den Angaben des Direktors der amerikanischen Münze zu Grunde liegen. Bei Berechnungen ist von Soetbeer das Kilogramm Gold zu 2790 ℳ angesetzt worden.

1) Die Angaben von Lexis einerseits, Hauchecorne und de Foville andererseits stimmen nicht ganz überein.

Goldproduktion (Kilogramm) 1493—1900.

	Jahre	Deutschland	Österr.-Ungarn	Schweden	Rußland	Afrika	Mexiko	Columbia	Peru	Bolivia	Chile	Brasilien	Vereinigte Staaten	Australien	Diversa	Welt
1493—1520	28	—	56000	—	—	84000	—	—	—	—	—	—	—	—	22400	162400
1521—44	24	—	36000	—	—	60000	5040	16000[1]	700[2]	—	—	—	—	—	8400	126140
1545—60	16	—	16000	—	—	44000	2560	32000	300	16000	32000	—	—	—	800	143660
1561—80	20	—	20000	—	—	44000	6800	40000	250	16000	8000	—	—	—	1000	136050
1581—1600	20	—	20000	—	—	44000	9600	40000	250	24000	8000	—	—	—	1000	146850
1601—20	20	—	20000	—	—	40000	8440	60000	500	24000	7000	—	—	—	1000	160940
1621—40	20	—	20000	—	—	40000	8020	60000	500	20000	7000	—	—	—	1000	156520
1641—60	20	—	20000	—	—	40000	7420	70000	500	20000	7000	—	—	—	1000	165920
1661—80	20	—	20000	—	—	40000	7265	80000	500	20000	7000	—	—	—	1000	175765
1681—1700	20	—	20000	—	—	40000	7380	80000	500	20000	7000	15000[4]	—	—	1000	190880
1701—20	20	—	20000	—	—	40000	10470	100000	500	12000	8000	55000	—	—	1000	246970
1721—40	20	—	20000	—	—	40000	13600	100000	500	12000	8000	177000	—	—	1000	372100
1741—60	20	—	20000	—	800	30000	16380	100000	500	12000	10000	292000	—	—	1000	482680
1761—80	20	—	20000	—	1970	30000	26170	80000	600	16000	20000	207000	—	—	1000	402740
1781—1800	20	—	25600	—	2610	30000	24580	90000	650	20000	40000	109000	—	—	1000	343440
1801—10	10	—	9600	8	1610	25000	17630	50000	780	10000	31100	37500	60[5]	—	500	183728
1811—20	10	—	10000	8	3140	25000	10710	30000	450	6000	20000	17600		—	500	123468
1821—30	10	—	11350	10	33750	25000	9760	32000	320	4000	60000	22000	1100	—	1000	200290
1831—40	10	—	16250	7	70495	25000	8640	33000	450	6000	200000	30000	8500	—	1500	399842
1841—50	10	—	19500	4	225150	25000	19940	34000	600	6000	450000	24000	176000	—	12000	1217194
1851—55	5	173	8875	2	123660	7500	10050	17500	400	5000	342000	11000	444000	338500	17500	1326060
1856—60	5		7800	1	132850	7500	6800	17500	350	5000	256000	10600	385500	433500	20000	1283501
1861—65	5	614	8450	45	120420	7500	8740	17500	400	5000	221000	12000	333500	388500	20000	1143362
1866—70	5		8250	41	150250	7500	8950	17500	360	5000	349000	8750	380000	352000	17500	1305408
1871—75	5	284	6975	32	166900	15000	10095	17500	360	10000	411000	8600	297500	299500	17500	1261246
1876—80	5	1897	8697	29	203149	15000	7308	20000	1350	3380	26229[3]	7890	307500	226470	16500	845399
1881—85	5	2380	8462	124	177347	15000	7594	25982	945	545	41123[3]	5340	240233	217751	16500	759326
1886—90	5	8022	9773	389	166368	39619	5836	21968	730	533	33387[3]	4496	251008	218489	24560	785178
1891—95	5	14919	12171	485	233366	236750	18710	23664	560	505	40685[3]	11346	283605	281902	51020	1209688
1896—1900	5	13774	15455	473	185688	400411	60720	25431	2950	1840	47521	14172	499683	469366	244547	1982031

1) 1517—44. 2) 1533—44. 3) Chile, Gujana, Venezuela. 4) 1691—1700. 5) 1804—20.

Unter Diversa sind zusammengefaßt:

	England	Frankreich	Italien	Türkei	Japan	Korea
1886—90 . .	321	200	836	50	3112	1128
1891—95 . .	366	1237	820	42	3732	4546
1896—1900 .	330	1353	1181	60	6981	8510

	Zentr.-Amerika	Ecuador	Canada	Indien	Argentinien	Uruguay
1886—90 . .	1025	—	9873	7493	382	140
1891—95 . .	2134	291	8450	27740	743	919
1896—1900 .	3925	959	107547	58444	1741	449

Zur Weltproduktion an Gold lieferten im Jahre 1901 die einzelnen Länder nachstehende Beträge (nach Mineral-Industry):

Nordamerika.

Verein. Staaten . .	120691 kg
Canada	36807 „
New Foundland . .	66 „
Mexiko	15554 „
Zentralamerika . . .	1550 „

Südamerika.

Argentinien	66 kg
Bolivia	263 „
Brasilien	4514 „
Chile	677 „
Columbien	3115 „
Ecuador	395 „
Gujana (Brit.)	2862 „
Gujana (Holl.)	900 „
Gujana (Franz.) . . .	1806 „
Peru	2499 „
Uruguay	75 „
Venezuela	1530 „

Asien.

Borneo	677 kg
China	4514 „
Ostindien (Holl.) . .	1354 „
Indien (Engl.) . . .	14178 „
Japan	2300 „
Korea	3461 „
Mal. Halbinsel . . .	560 „

Europa.

Österreich	71 kg
Ungarn	3270 „
Frankreich	203 „
Deutschland	112 „
Italien	58 „
Norwegen	2700 „
Portugal	3 „
Rußland	38989 „
Spanien	11 „
Schweden	89 „
Türkei	20 „
England	301 „

Afrika.

Transvaal	7433 kg
Abessinien	1053 „
Rhodesia	4626 „
Sudan	84 „
Westküste	933 „
Madagascar	1129 „
Mosambique	385 „

Australien.

7 Kolonien	115948 kg
Andere Länder .	677 „
Welt	398507 kg

In dieser Tabelle sind die Goldmengen dem Erzeugungslande zugezählt.

In Deutschland betrug die aus einheimischen und fremden Erzen hergestellte Menge:

1896 . .	2487 kg	1899 . .	2605 kg	1901 . .	2755 kg
1897 . .	2781 „	1900 . .	3054 „	1902 . .	2664 „
1898 . .	2847 „				

während das eigene Erz nur rund 100 kg liefert.

Die größten Produzenten sind: die Vereinigten Staaten, Australien, Südafrika und Rußland, letzteres wurde aber im Jahre 1900 zum ersten und wahrscheinlich einzigen Male von Canada überholt.

Den rapiden Aufschwung Canadas verursachte in den letzten Jahren die Ausbeutung des Yukongebietes, welches ca. $^4/_5$ der Produktion lieferte; der Höhepunkt der Erzeugung ist aber dort bereits überschritten. Das Jahr 1901 liefert auch insofern kein ganz richtiges Bild der Beteiligung der einzelnen Länder, als Transvaal infolge des Krieges seine Produktion sehr stark verringert hat. Transvaal erzeugte:

1898 . .	117470 kg	1901 . .	7433 kg
1899 . .	109783 „	1902 . .	52837 „
1900 . .	10846 „		

Infolgedessen ist auch durch diesen Ausfall die Weltproduktion der Jahre 1900 und 1901 hinter der von 1899 stark zurückgeblieben. In Australien liefert Westaustralien 46%, Victoria 20%, Queensland 16%; in Transvaal der Witwatersrand über 90%; in Rußland Ostsibirien 59%, Westsibirien 15% und der Ural 26%; in den Vereinigten Staaten Colorado 36%, Californien 19%, Alaska 8,5% und Süddakota 8% der Gesamtproduktion.

Goldproduktion der Welt 1851—1875.

1851	107153 kg	1864	170027 kg
52	198315 „	65	180860 „
53	233975 „	1866	182215 „
54	191845 „	67	156485 „
55	203280 „	68	165062 „
1856	222013 „	69	159795 „
57	200572 „	70	160848 „
58	187632 „	1871	160999 „
59	187933 „	72	149849 „
60	164460 „	73	144487 „
1861	171215 „	74	136090 „
62	162228 „	75	146704 „
63	160999 „		

Die nächste Tabelle und die Tafel IX zeigt die Goldproduktion der Hauptgoldländer von 1876—1901.

Goldproduktion 1876—1901.

	Verein. Staaten kg	Australien kg	Rußland kg	Transvaal kg	Canada kg	Welt kg
1876 . .	60000	49156	33600	—	—	165956
77 . .	70300	45045	41000	—	—	171453
78 . .	76800	43747	42100	—	—	179175
79 . .	58300	43307	42600	—	—	163675
80 . .	54200	45215	41400	—	—	160152
1881 . .	52200	45564	38500	—	—	155016
82 . .	48900	44075	32700	—	—	148939
83 . .	45140	40705	35800	—	—	141733
84 . .	46343	42400	32908	—	—	143381
85 . .	47848	41287	38125	2083	—	155165
1886 . .	52663	39761	30872	2163	—	149311
87 . .	49654	41119	30232	2888	—	159112
88 . .	49917	42974	32052	6771	—	165834
89 . .	49353	49789	34867	12920	—	182184
90 . .	49421	44851	38345	14877	—	181234
1891 . .	49917	47245	36310	21366	1392	188523
92 . .	49654	50964	35429	33207	1392	204834
93 . .	54100	53698	41842	43550	1692	235662
94 . .	59434	62836	36313	60592	1435	271777
95 . .	70468	64396	43472	78035	2876	302238
1896 . .	79576	65071	46653	76969	4183	329773
97 . .	89092	80398	32408	85343	9069	356782
98 . .	97933	93732	37217	117470	20614	432335
99 . .	105471	119186	36056	109783	31674	470809
1900 . .	117611	110979	33354	10846	41992	392332
1901 . .	120698	115948	35989	7433	36807	398507

Die Goldproduktion der Welt betrug im Durchschnitt jährlich:

	jährlich		jährlich		jährlich
1493—1520	5800 kg	1701—20	12820 kg	1851—55	199388 kg
1521—44	7160 „	1721—40	19080 „	1856—60	201750 „
1545—60	8510 „	1741—60	24610 „	1861—65	185057 „
1561—80	6840 „	1761—80	20705 „	1866—70	195026 „
1581—1600	7380 „	1781—1800	17790 „	1871—75	173904 „
1601—20	8520 „	1801—10	17778 „	1876—80	172414 „
1621—40	8300 „	1811—20	11445 „	1881—85	149137 „
1641—60	8770 „	1821—30	14216 „	1886—90	167535 „
1661—80	9260 „	1831—40	20289 „	1891—95	240807 „
1681—1700	10765 „	1841—50	54759 „	1896—1900	396406 „
				1901	398507 „

Auffallend ist hier der Tiefstand von 1811—30 und der rapide Aufstieg nach 1851 infolge der californischen Erzeugung, ferner der Einfluß Transvaals nach 1889.

Preis des Goldes (Gold in Barren).

Der Goldpreis gilt fast überall als feststehender Wertmesser. Die Schwankungen des Wertes sind daher verhältnismäßig gering; sie betrugen von 1891 bis jetzt nur ca. 8 ℳ, nämlich 2782 — 2790 ℳ pro kg.

1891	2782 ℳ	1895	2782 ℳ	1899	2790 ℳ
92	2782 „	96	2782 „	1900	2790 „
93	2782 „	97	2782 „	01	2790 „
94	2782 „	98	2788 „	02	2790 „

(Privatmitteilung der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt.)

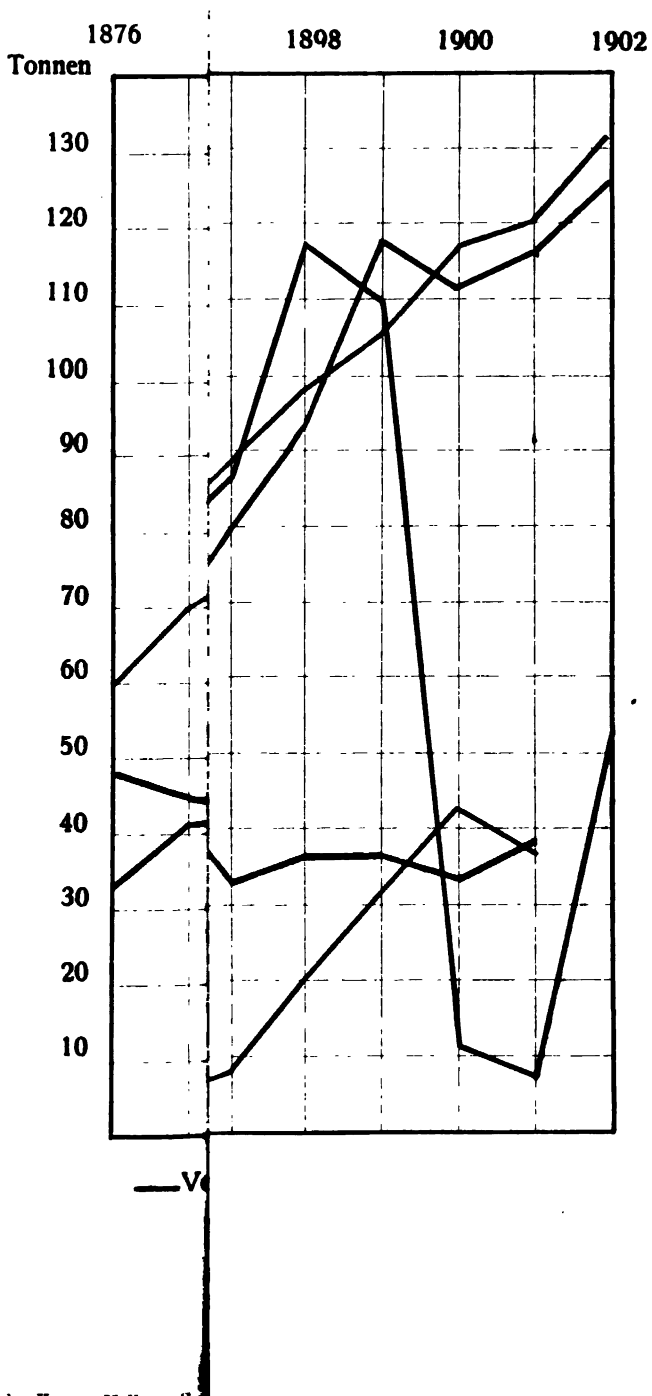
Die Preise pro kg Gold betrugen in 5jährigen Perioden:

1801—05	2781 ℳ	1836—40	2752 ℳ	1871—75	2788 ℳ
1806—10	2781 „	1841—45	2789 „	1876—80	2774 „
1811—15	2784 „	1846—50	2780 „	1881—85	2751 „
1816—20	2774 „	1851—55	2773 „	1886—90	2785 „
1821—25	2783 „	1856—60	2784 „	1891—95	2782 „
1826—30	2781 „	1861—65	2782 „	1896—1900	2786 „
1831—35	2782 „	1866—70	2778 „	1901—02	2790 „

Die Tatsache, daß die meisten Staaten zur Goldwährung übergegangen sind, ist bedingt durch die ganzen Verhältnisse der Neuzeit. Ausprägung von Goldmünzen hat jedoch schon im Altertum stattgefunden.[1]) Von den griechischen Städten sind solche aus dem 7. Jahrhundert v. Chr., ebenso von Cyrus erhalten. Nach Plinius wurden in Rom Goldmünzen erst 206 v. Chr. geschlagen. Mit der Zerstörung des weströmischen Reiches verschwanden die Goldmünzen, nur in Ostrom erhielten sie sich. Im spanischen Westgotenreiche wurden ebenfalls Goldmünzen geprägt. Im Mittelalter erschienen sie erst wieder nach langer Zwischenzeit unter Ludwig dem Frommen, in Venedig 1290, in Böhmen unter Johann von Luxemburg. Letztere aus dem Golde des Landes. Die venezianischen Münzen hießen Zecchinen, in den anderen Ländern Dukaten. Die florentinischen Münzen mit dem Blumenwappen der Fiorini gaben Anlaß zur Entstehung des Namens Florin für Gulden. Die Goldschätze der neuen Welt vermehrten die Art des Gebrauches goldener Münzen ganz wesentlich.

1) Zippe, Geschichte der Metalle.

—1901.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

Zinn.

Geschichtliches.

Das Zinn war den alten Kulturvölkern beim Eintritt in die Geschichte ebenfalls schon bekannt. Wenn sich das Metall auch nicht gediegen findet, so sind die Erze doch aus dem Schwemmlande leicht rein zu erhalten und die Reduktion bietet keine großen Schwierigkeiten. Dagegen sind die Fundorte für Zinnerze verhältnismäßig selten und das Zinn muß frühzeitig Handels- oder Tauschartikel gewesen sein, da wir es schon anfangs, namentlich in Legierungen (Bronze) bei Völkern finden, welche kein Zinn im Lande hatten. Die Verwendung von reinem Zinn ist jedenfalls ziemlich beschränkt gewesen, dagegen wurde es in großen Mengen als Bestandteil der Bronzelegierungen verbraucht. Da diese Bronzelegierungen ohne Zinn nicht hergestellt werden können, und da dieselben schon ein paar tausend Jahre vor Christus bekannt waren,[1] so ist auch die Zinngewinnung offenbar nicht jünger. Erwähnung findet Zinn in der Bibel an einigen Stellen; so wird Zinn z. B. schon unter der Beute genannt, welche die Israeliten den Midianitern abnahmen (4. Mos. 31, 22). Der Prophet Hesekiel sagt in der Klage über die Zerstörung von Tyrus: „Du hast deinen Handel auf dem Meere gehabt und allerlei Ware, Silber, Eisen, Zinn, Blei auf deine Märkte gebracht.“ (Hesekiel 27, 12.) Auch in den Tributlisten alter assyrischer Könige und ägyptischer Herrscher, z. B. Thutmes III. (um 1500 v. Chr.), findet sich unter den Metallen Zinn angegeben. Woher stammte nun dieses Zinn in den ältesten Zeiten? Bei Besprechung der Entwickelung der Bronzeindustrie (s. „Kupfer“), die ihren Ausgangspunkt in den Ländern am Euphrat und Tigris höchst wahrscheinlich hatte (vielleicht auch an den Südabhängen des Himalaja), ist schon erwähnt, daß Zinn damals nur von den Ausläufern des Paropamisus und aus Hinterindien stammen konnte. Auf Indien, wo große Zinnerzlagerstätten auch jetzt noch abgebaut werden, weist das griechische Wort Kassiteros, im Sanskrit Kastira, wodurch angedeutet wird, daß das Metall aus dem Osten kam. Deutlicher noch zeigt der Vergleich der Bezeichnungen für Zinn, daß das Metall von einem Produktionszentrum verbreitet worden sein muß; dieses Zentrum können nur die indischen Zinnwäschen sein. Im Altindischen heißt das Zinn Naga,

---

1) Vergl. „Kupfer“.

wie das Land zwischen Bengalen und Barma; die Israeliten und Chaldäer brauchten das Wort Anak, die Äthiopier Naak, welche beide offenbar dasselbe Wort sind wie die indische Bezeichnung. Das bei den Israeliten vorkommende Wort Bedil, welches häufig mit Zinn übersetzt wird, muß nicht notwendig Zinn sein, sondern ist jedenfalls meist Blei gewesen (z. B. das Senkel der Bauleute). Das griechische Wort *κασσίτερος* kommt schon zu Homers Zeiten (900 v. Chr.) als Bezeichnung für ein Metall vor; es wird gewöhnlich mit Zinn übersetzt, wobei jedoch nicht sicher ist, ob dasselbe wirklich unser Zinn war.[1]) Bei dem intimen Verkehr der Griechen mit den Phöniziern ist es aber sehr wahrscheinlich, daß auch damals schon das Kassiteros Zinn war. Es diente den Homerischen Helden als Verzierung an Beinschienen und Schilden (Achilles, Ilias 18, 613) und Panzern (Agamemnon), jedenfalls als Imitation für Silber (Ilias 18, 564. 573). In den letzten Jahrhunderten v. Chr. kommt der Name Kassiteros auch nach Indien. Die Phönizier hatten sehr bald den Zinnhandel wegen seiner Bedeutung für die Bronzeindustrie an sich gebracht und monopolisierten ihn von ungefähr 1000—300 v. Chr. Während dieser Zeit war bereits englisches Zinn, vielleicht auch schon spanisches, auf dem Markte. Herodot (Hist. 3, 115) im 5. Jahrhundert v. Chr. sagt, *κασσίτερος* komme von den Kassiteriden, Inseln, deren Lage er nicht kenne. Die Kassiteriden sind offenbar die englischen Inseln. Wie Redslob[2]) auseinandersetzt, hätten die Phönizier ihre Handelsprodukte, Zinn und Bernstein, zunächst nicht selbst aus England und der Ostsee geholt, sondern dieselben seien ihnen durch die Veneter, an der Nordküste von Spanien, die offenbar viel früher nach England gekommen sind, nach ihrer Handelsstadt Tartessus (das heutige Tortosa am Ebro), welche schon um 1000 v. Chr. in Blüte stand, zugeführt worden. Der älteste Handelsweg war aber offenbar der Landweg, auf der Seine zur nahen Saône, in die Rhône nach Marseille, wo es vielleicht auch die Phönizier zuerst kennen gelernt haben. Später haben die Phönizier sicher auch den Seeweg nach England selbst gefunden. Bis zum Jahre 300 v. Chr. hatten sie den Zinnhandel allein in den Händen. 470—460 v. Chr. rüsteten die Karthager unter Hamilco eine Flotte aus zur Auffindung der Zinnquelle. Im Jahre 333 v. Chr. fand Phyteas von Massilia den Weg nach Britannien und von dieser Zeit an partizipieren die

1) Kopp, Geschichte der Chemie, 1847.
2) Tartessus, Phönizisch-spanischer Handel 1849.

Griechen mit am Zinnmonopol. Im 1. Jahrhundert v. Chr. gibt Diodorus Siculus (Bibl. hist. V. 22 und 28) genaueren Aufschluß über die Herkunft des Zinnes. Polybius schrieb 190 v. Chr. ein Buch über Britannien und die Zinngewinnung, welchem wahrscheinlich die Stellen bei Diodor und bei Strabo V. 22 entlehnt sind: „Auf der Landspitze Britanniens, die Belerion (Cornwallis) heißt, bereiten die Leute das Zinn; sie holen das Zinnerz aus felsiger Erde, schmelzen und reinigen es. Sie bringen das gewonnene Metall in Barren- oder Würfelform. Diese Würfel bringen sie nach einer Insel in der Nachbarschaft von Britannien, welche Iktis genannt wird (Wight). Zu dieser Insel kann man zur Ebbezeit ganz trocken gelangen, weshalb sie dann eine große Menge dahin fahren. Dort kaufen die Zinnhändler das Zinn von den Eingeborenen, bringen es nach Gallien, wo es auf Saumrossen, 30 Tagereisen weit, nach den Ufern der Rhône in die große Handelsstadt Massilia (Marseille) getragen wird." Dieser Landtransport erklärt uns auch die Bezeichnung „keltisches" oder „gallisches" Zinn. Die Römer richteten den phönizischen Handel zu Grunde.

Aristoteles (im 4. Jahrh. v. Chr.) versteht unter Kassiteros offenbar eine Legierung, vielleicht von Zinn und Blei. Zinn-Blei-Legierungen zum Löten getriebener Stücke wurden schon 630 v. Chr. verwendet, wie ein weibliches Brustbild mit angelöteten Locken im Herkulanischen Museum zeigt. Zinn fand um jene Zeit auch Verwendung zu Münzzwecken. Dionysius von Syrakus (ca. 400 v. Chr.) schlug Münzen aus Zinn. Später fanden die Portugiesen bei der Eroberung von Sumatra ebenfalls große Zinnmünzen im Umlauf.

Plinius nennt Zinn plumbum candidum, album, auch plumbum allein, zum Unterschiede von plumbum nigrum, dem Schwarzblei; er sagt ausdrücklich plumbum candidum und cassiteron sei dasselbe Im ganzen Altertum konnte man keinen scharfen Unterschied zwischen Zinn und Blei machen, das zeigen die häufigen Verwechselungen und darauf deutet die Bezeichnung der Römer, welche beide Metalle als verschiedene Arten desselben Metalles, Plumbum (Blei), ansahen. Plinius bezeichnet die englischen Inseln ebenfalls als Produktionsland des Zinnes: Ex adverso Celtiberiae complures sunt insulae, Cassiterides dictae Graecis, a fertilitate plumbi (Nat. hist. 4, 22). Auch Caesar (de bello Gallico V. 12) führt Zinn unter den Produkten Englands auf. Weiter bemerkt Plinius: „Plumbum ex Cassiteride insula primus adportavit Midacritus"; wahrscheinlich

der erste römische Seefahrer, welcher nach England gelangte. Der Zinnpreis in Rom war höher wie der des Bleies (Zinn ca. 20 Pf. das kg, Blei 14 Pf.). Von den Eigenschaften des Zinnes gibt Plinius an, daß es geschmolzen auf Papier gegossen dieses wohl durch sein Gewicht, nicht aber durch seine Hitze zerreiße (verbrenne); es sei weniger biegsam wie Blei und unterscheide sich von jenem dadurch, daß es kein Silber enthalte. Als weitere Bezugsquelle von Zinn führen Diodorus (V) und Plinius die iberische Halbinsel an; letzterer gibt an (34, 17): es sei nun gewiß, daß weißes Blei (Zinn) in Lusitanien (Portugal) und Galläcien sich finde an der Oberfläche des Bodens. Den Sand erkenne man an seiner Schwere, er werde verwaschen und der Satz (das angereicherte Aufbereitungsprodukt) im Ofen verschmolzen. Auch in Goldgruben finde man solchen Sand (Zinngraupen und Zinnzwitter). Plinius braucht auch das Wort Stannum; stannum bedeutet aber, wie bei der Gewinnung von Silber angegeben ist, unser Werkblei, eine Legierung von Silber und Blei. Nachweisbar wird erst im 4. Jahrhundert n. Chr. das Wort Stannum für Zinn gebräuchlich, wällisch Istaen, cornwallisch Stean. Bemerkenswert ist es, daß zu Plinius Zeit das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt war; die Erfindung soll aus Gallien stammen. Plinius bemerkt hierzu: Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Wenn er noch sagt: pondus non auget, so muß die Verzinnung in sehr dünnen Schichten ausgeführt worden sein. Die Verzinnung des Eisens ist eine deutsche Erfindung, welche später noch besprochen werden wird.

Der spanisch-portugiesische Zinnbergbau ist bestimmt bis zum Eindringen der Mauren 711 betrieben worden, denn in der Provinz Léon und Zamara sind noch heute Schlackenhalden zu finden, welche jünger sind als die alten Römerarbeiten. Vielleicht haben die Mauren auch selbst Zinn produziert. Der Bergbau ging dann ein, war aber zu Agricolas Zeit wieder in Betrieb; Ende vorigen Jahrhunderts war die Produktion sehr schwach und ist jetzt gleich Null.

Vom 6. Jahrhundert an findet die Bronze Verwendung für Glockenguß. Derselbe ist eine indische Erfindung; er kam über Byzanz nach Italien und wurde für christliche Kulturzwecke nutzbar gemacht. Hierdurch fand jedenfalls ein steigender Zinnverbrauch statt, ebenso durch die im Mittelalter aufkommenden Bronzekanonen (Augsburg 1301). Der Dichter Fortunatus (Ende des 6. Jahrh.) spricht von stannea tecta vom Dach der Kirche zu Agen an der

Garonne. Das Dach wird wohl nur aus verzinntem Kupferblech bestanden haben.

Der Araber Geber im 8. Jahrhundert kennt die Eigenschaften des Zinnes ganz genau, er erwähnt in der „Summa perfectionis magisterii“ z. B. das „Geschrei“ des Zinnes (Geräusch beim Biegen), die Leichtigkeit, mit welcher Zinn „sine ignitione“ flüssig werde, ferner die Tatsache, daß Zinn mit allen Metallen, außer Blei und Gold, spröde Legierungen gebe. Er sagt: „Jupiter (= Zinn) est corpus metallicum album, non pure lividum et sonans parum.“ Er bezeichnet das Zinn mit „Jupiter“, ebenso wie die abendländischen Alchemisten, die jedoch auch den Namen „Diabolus metallorum“ brauchen.

In England haben nach der römischen Invasion (55/54 v. Chr.) die Römer selbst Zinn gewonnen, wie Funde in Yorkshire (1702 und 1703) und in Cornwall (1756, römische zinnerne Gefäße) beweisen. Die Zinnproduktion ist jedenfalls nach der Völkerwanderung gestiegen; zunächst war wieder Marseille der Haupthandelsplatz für Zinn. Seit Wilhelm dem Eroberer (1066) stand Köln in lebhafter Handelsverbindung mit England und hat wahrscheinlich einen Teil der Zinnproduktion nach Deutschland gebracht. Die ältesten Aufzeichnungen über die Zinngewinnung in England geben an, daß König Johann 1199—1216 aus Cornwall und Devon, den beiden Zinnprovinzen, eine jährliche Zinnsteuer erhielt. Devon lieferte damals $^2/_3$, Cornwallis $^1/_3$; schon 1471 war das Verhältnis gerade umgekehrt. Devon lieferte 120 t, Cornwallis 420 t, im Jahre 1600 Cornwallis ca. 700 t, Devon kaum 30 t. In Devon waren ursprünglich reiche Wäschen ausgebeutet worden, das Gestein war sehr arm. Richard von Cornwallis erpreßte durch Stempelzwang des Zinnes solche Reichtümer, daß er sich den Königstitel 1257 kaufen konnte. Im 14. Jahrhundert betrug die Zinnsteuer nahezu 40% der Rohproduktion. Der Handel ging bald nach Brügge, von wo eine Zeit lang alles Zinn nach anderen Ländern verhandelt wurde. Später beteiligten sich auch Pisa, Genua, Venedig und Florenz am Zinnhandel. Unter Heinrich IV. 1402 und unter Elisabeth werden deutsche Bergleute nach England berufen. Hochsetter und Thurland erhielten allein das Schurfrecht in 8 Grafschaften. Hochsetters Bergwerke beschäftigten 4000 Arbeiter. Die englische Zinnproduktion hat sich steigend weiter entwickelt, sie hat von 1863—93 ihre höchste Leistung mit 9—10000 t erreicht und ist in den letzten Jahren auf die Hälfte heruntergesunken.

Im Mittelalter traten zwei neue Zinnproduzenten auf, Sachsen und Böhmen, nachdem gegen Ende des 12. Jahrhunderts auf dem sächsisch-böhmischen Erzgebirge in Graupen das erste Zinnbergwerk Mitteleuropas fündig geworden war.[1]) Bald nachher gehen auch die Wäschen bei Schönfeld an. Nach Peithner von Lichtenfels (1780) sollen die Zinngruben zu Graupen 1146 eröffnet worden sein, dieselben hätte ein Landmann Wnadek aus Chodicze aufgefunden. Wenceslaus Hagec (Böhmische Chronik 1697) gibt an, daß 798 schon böhmische Zinnwerke bekannt gewesen seien, was jedenfalls unrichtig ist.[2]) Auch klingt die aus englischer Quelle stammende Angabe nicht sehr wahrscheinlich, daß ein Benediktinermönch aus Cornwallis nach Deutschland geflüchtet sei und 1241 Zinn gefunden habe. Auf alle Fälle waren 1241 in England die sächsich-böhmischen Zinnvorkommen schon bekannt. Albertus Magnus, welcher 1280 starb, sagt ebenfalls, daß zu seiner Zeit an vielen Orten Deutschlands Zinn gewonnen werde (Lib. IV, Mineral. IV). Die erste Blüteperiode Graupens reicht von 1200—1426. Im Jahre 1379 gründeten Goslarer Spitzhüte Ober-Graupen. Ehrenfriedersdorf und Geyer werden 1400 fündig. Graupen hatte im Hussitenkriege gelitten, blühte aber nachher wieder auf. 1458 wurde von Graupen aus zu Altenberg Zinn erschürft, in derselben Zeit wurde auch Zinnwald eröffnet. Die Wäschen von Altenberg lieferten in den ersten Jahrzehnten 250—400 t, 1518—1523 175 t, um Mitte des 16. Jahrhunderts nur noch 100 t jährlich. Ende des 15. Jahrhunderts geben die Gruben von Eibenstock die erste Ausbeute; die Wäschen hier waren vielleicht schon vorher von den Wenden betrieben. Anfang des 16. Jahrhunderts traten an Stelle der Handmühlen Trockenpochwerke. 1507 wurde durch Sigismund von Maltitz das Naßpochwerk zu Altenberg eingerichtet. Anfang des 16. Jahrhunderts gehen die Wäschen von Schönfeld zurück, dagegen blüht Schlackenwald auf. Altenberg, Schlackenwald und Schönfeld gaben um 1520 500—1000 t Zinn. 1531 wurde Gottesgab, 1532 Platten, 1545 Hengstererben fündig, die Wäschen schütteten aber nur kurze Zeit, dann beginnt der Bergbau. 1540 standen zu Platten 12 Schmelzhütten. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts fand eine Überproduktion statt, in der zweiten Hälfte folgte die Krisis; Anfang des 17. Jahrhunderts belebt sich der Bergbau wieder, aber der 30jährige

1) Reyer, Zinn. Berlin 1881.

2) Hagec ist ein etwas zweifelhafter Gewährsmann.

Krieg zerstört alles. Altenberg und Schlackenwald waren die wichtigsten Produzenten. 1650 eröffneten die von Graupen und Böhmisch-Zinnwald vertriebenen Protestanten Sächsisch-Zinnwald; die von Platten, Gottesgab, Hengstererben und Joachimsthal erbauten Johanngeorgenstadt. Zu Anfang des 19. Jahrhunderts hatte die Erzeugung stark nachgelassen. Gegen Ende der 70er Jahre sind Schlackenwald, auch Graupen und Zinnwald, welche sich Ende der 60er Jahre wieder gehoben hatten, infolge der australischen Konkurrenz zurück- und später bis auf Graupen eingegangen. Nur Altenberg produziert noch. Hengstererben ging 1877 in die Hände einer englischen Gesellschaft über. — 1852 hat man die Zinnlager des Riesengebirges untersucht, aber ohne Erfolg.

In Deutschland hebt sich seit 1891 die Zinnproduktion wieder; die Ursache hiervon beruht darauf, daß seit dieser Zeit in Tostedt bei Hamburg bolivianische Erze verhüttet werden; die Produktion Sachsens sinkt dagegen weiter.

Im 16. Jahrhundert fand das Zinn neue Anwendung zu verschiedenen Zwecken: In Italien wurde Zinnfolie als Spiegelbelag eingeführt, ferner Zinn zu Email und Glasur. 1630 lehrt Drebbel die Anwendung des Zinnsalzes in der Färberei.

Wichtig für die Zinnindustrie war die Erfindung der Weißblechfabrikation. Gewöhnlich wird angegeben, daß die Kunst Eisen zu verzinnen erst 1620 erfunden sei oder wenigstens erst von Böhmen nach Sachsen gekommen wäre. Diese Angabe ist ganz sicher unrichtig, denn es wurde in England 1483 bereits ein Einfuhrverbot erlassen, in welchem verzinnte Nägel aus Deutschland erwähnt sind. Weiter gibt Agricola 1546 in seinem Buche „De natura fossilium" lib. IX. eine Beschreibung des Verzinnens von Eisenwaren:

„Aes aut orichalcum aut ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, primo illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si breve tempore remanserit, eo obduci solet. — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum addentes serum, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantum modo polita."

Das Verzinnen geschah, nachdem das Eisen durch Essig mit aufgelöstem Salmiak gebeizt war: „Die Eisenschmiede tauchen die Eisenwaren in ein Bad von geschmolzenem Zinn, zu dem sie Talg zusetzen, nachdem sie zuvor mit Essig, in dem Salmiak aufgelöst war, gebeizt worden sind. Diese verzinnten Kochgeschirre rosten

ittel
nen
böhr
opas
bei
ollen
n hät
slaus
böhmi
ig ist
e nich
vallis
n habe
nischen
her 12
n Deuts
Blüte
9 grün
Geyer
tten, bli
zu Alt
d eröff
rzehnte
derts
Grube
en vie
16- J
werk
werk
n die
auf-
-10
ster
be

ti

welches sie getaucht

Agricola

Bekanntem.

zihn

die Verzinnun

da das Ver

Die Englän

welcher das

des Verfahren

aber dem

stellen und

wurde

Frankreich wur

17

Schwedischen

Pekära

Staaten

Schottland

;; es sollen jährlich 1500—2000 t, von 1820 bis in die vier-
ahre regelmäßig 2000 t verfrachtet worden sein.[1]) Der Distrikt
beginnt 1873 Zinn zu liefern, die Produktion nimmt beständig zu.
über Singapore verschiffte Zinn führt den Namen Straitszinn.

ie Fortsetzung des Gebirgszuges von Malacca tritt auf der
Banka wieder zu Tage. Hier wurde 1710 durch Abbrennen
Dorfes Zinn entdeckt. 1725 berief der Sultan von Palembang die
chinesischen Arbeiter. 1740 soll die Produktion von Banka
[2]) betragen haben. 1777 schloß die ostindische Handels-
gnie mit dem Sultan von Palembang, dem Beherrscher von
, einen Vertrag auf Lieferung von jährlich 1800 t. Die Insel
.811 an England, 1821 zusammen mit Biliton an Holland.
Anfang der fünfziger Jahre tritt auch Biliton als Zinnpro-
t auf.

n Australien wurde Kassiterit 1853 in Victoria nachgewiesen.
gewonnene Zinnsand wurde verschifft, erst 1867 begann die
Verhüttung; ebenso wurde 1853 in Neu-Süd-Wales Zinn nach-
sen. In Queensland wurde 1872 Zinn im Alluvium erschürft
873 am Mount Bischoff in Tasmanien Wäschen und reiche Erze
istehenden Gestein aufgefunden.

Die ältesten Nachrichten über Zinnvorkommen in China stammen
em 5. Jahrhundert; ein Autor gibt dabei mehrere Fundorte an.
oer 1800—1500 v. Chr. China schon eine blühende Bronze-
le hatte, und auch die Tschuden am Altai eigene Bronze-
ungen herstellten, so ist anzunehmen, daß schon in den ältesten
ı in China Zinn gewonnen wurde. Autoren des 13.—15. Jahr-
erts erzählen, daß im Lande Man la kia (Malakka) Zinn aus
Sande der Bergströme gewonnen werde und in Stücken in den
el komme. In einer bekannten chinesischen Naturgeschichte
tsao-kang aus dem 16. Jahrhundert wird bewiesen, daß Zinn
Chinesen seit den ältesten Zeiten bekannt ist. Im 16. Jahrhundert
en als Fundorte die Provinz Yun-nan und ein Distrikt in Mittel-
angegeben. Jetzt stammt das chinesische Zinn aus den an
erindien anstoßenden Provinzen, die Hauptmenge wird aber im-
ert.

Algier lieferte in den fünfziger Jahren, das Kapland in den
iger und siebziger Jahren etwas Zinn.

---

1) Royle, London Edinb. Phil. May 1844.
2) Posewitz, die „Zinninseln“. Nach Reyer, „Zinn“ 4000 t!

Zinnerz.

Das einzige Erz, welches zur Gewinnung von Zinnerz dient, ist der Zinnstein oder Kassiterit, SnO_2, mit 78,6% Zinn. Derselbe findet sich sowohl auf Gängen, Stöcken und Lagern, als auch auf sekundärer Lagerstätte in Geröllablagerungen, den sogenannten Seifenwerken. Der Zinnstein kommt in tetragonalen Kristallen, meist mit Zwillingsbildungen, aber auch in derben Massen vor, seltener in faserigen Aggregaten (Holzzinn). Die Lagerstätten des Zinnsteines finden sich im älteren Gebirge in Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Greisen und Tonschiefer. Bei Zinnwald findet sich das Zinn in einem Greisenstock, bei Geyer, Graupen, Schlackenwald, Ehrenfriedersdorf, auf Banka, Malakka im Granit; in Cornwallis im devonischen Schiefer, Granit, Quarzporphyr. Die Seifen sind in Europa längst erschöpft, liefern aber in den außereuropäischen Ländern die Hauptmenge der Produktion.

Der Gehalt der Erze ist meist sehr gering, er betrug im 16. und 17. Jahrhundert in Schlackenwald 0,5% Metall, später in Sachsen und Böhmen nur noch 0,3 und 0,2%, in England beträgt derselbe 0,7—1,5%, auf Banka 0,2—2%. Die Wäschen von Straits, Banka und Biliton weisen Metallgehalte von $^1/_8$—2 pro Mille, englische $^2/_3$%, sächsische und böhmische $^1/_3$% auf.

Eine im Verhältnis zur sonstigen Produktion geringe Menge Zinn wird wieder zurückgewonnen durch Entzinnen von Weißblechabfällen.

Gewinnung des Zinns.

Die Gewinnung des Zinns ist theoretisch sehr einfach, da zum Schmelzen ein relativ reines Rohmaterial, Zinnoxyd, geliefert wird; es ist also nur eine Reduktion mit Kohle nötig. Praktisch gestaltet sich die Sache jedoch anders. Bei der hohen Reduktionstemperatur reduzieren sich auch andere beigemengte Oxyde und verunreinigen das Metall. Andererseits hat das Zinn teils basischen, teils sauren Charakter, in jedem Falle wird das Mauerwerk stark angegriffen. Macht man dasselbe aus sauren Silikaten, so bildet sich Zinnsilikat, nimmt man Kalk oder Magnesia, so bilden sich Stannate. Außerdem neigt Zinn stark zur Oxydation.

In welcher Weise ursprünglich Zinn gewonnen wurde, ist zwar nirgends beschrieben, aber die aufgefundenen Reste alter Öfen usw. geben Anhalt genug, um uns ein deutliches Bild davon zu machen. Nach Grice (Trans. geol. soc. Cornw. 1846. 43) wurden in England

zwei Arten von alten Schmelzwerken gefunden. Die einen bilden einfach Höhlungen in dem Boden mit Resten von Zinnkuchen. Dies ist die ältere Form. Man legte einen Holzstoß in die Grube und Erz darauf; das reduzierte Metall mußte durch die glühende Kohle rinnen. Auf diese Weise wurde nur das reinste leichtschmelzigste Erz reduziert, man erhielt, allerdings mit großen Verlusten, ein reines Metall, wie die gefundenen Kuchen beweisen. Dies war jedenfalls die Methode der alten Kelten. Die zweite Art Öfen stammt wahrscheinlich aus der Römerzeit. Es sind in einen Steinsockel eingeschnittene 1 m breite und tiefe Höhlungen mit einem Kanal durch den Sockel zum Boden der Höhlung, sowohl für den Wind, wie für den Abfluß des Metalles. Der Wind wurde offenbar mit Blasebälgen erzeugt.

In der Zeit bis zum Jahre 1500 hat sich nicht viel an dem Verfahren geändert. Agricola („Vom Bergkwerck“ 1556 B. 9) macht über das damals übliche Verfahren folgende Angaben: Das Zinnerz wird in Röststadeln geröstet; auch benutzte man hierzu backofenartige Öfen, in deren Mundloch das Feuer unterhalten wurde, während Rauch und Flamme durch Öffnungen im Gewölbe abzog. Das Brennen fand statt, wenn die Erze mit Kiesen verunreinigt waren. Die Schmelzöfen waren enger und höher, wie die für Blei und andere Erze. Die Bodenplatte bestand aus Sandstein, ebenso das Schachtmauerwerk, auch „grindstein“ (Grünstein?). Der Ofen war 2,40 bis 2,70 m hoch, hatte an der Gicht eine Weite von 30×60 cm und verjüngte sich nach unten. Erz und Kohle wird schichtenweise „eins umbs ander“ eingetragen; das Auge bleibt offen. Die Kohle wird bisweilen auch naß aufgegeben. Man arbeitet mit schwachem Winde. Das ausfließende Metall und die Schlacken sammeln sich in einem Tiegel an der Hüttensohle, die Schlacken werden abgezogen, das Metall wird in einen zweiten tieferen Tiegel abgestochen und auf Blechen ausgegossen. Der in großen Rauchfängen gesammelte Flugstaub wird wieder verschmolzen. Die Öfen gingen jedesmal nur drei Tage. Ist das erhaltene „zin gar unsauber / das so es mitt dē feustel geschlagen / vollēspält“ (zerspringt), so wird es gesaigert, indem man 5—6 Zinnkuchen auf einer Saigerrinne aus Sandstein auf Holzscheite setzt, letztere anzündet und das Metall ablaufen läßt. Im Tiegel scheidet sich reines und unreines Metall, das reinere wird abgeschöpft. — Die „Lusitanier (Portugal) pflegendt das zin aus schwartzen steinen in kleinen schmeltzōfen zu machen“, wobei sie zwei harmonikaartige Handblasebälge benutzen, die wenig Wind geben; „so mag der schmeltzer den ganzen tag ein wenig mehr dañ einen halben centner zin machen.“

Diese Produktion war also äußerst mäßig. Matthesius (Sarepta 1578) beschreibt das Verfahren in Sachsen fast ebenso wie Agricola. Matthesius sagt in der neunten Predigt: „Mit allem fleiss / bringet man dreyerley zienstein auss / Der gerinstein ist das gröbste / vnd gibt mehr zihn denn der kleine schlamstein / so vbern planherd rein gemacht ist. Zihnstein der gleiches schuss ist / schmeltzet man allein / denn wenn man groben vnd kleinen vnter einander setzet / arbeit man zu schaden. Der schmeltzofen wird hinden gegen den palgen gemacht / hat forn ein aug / dardurch das zihn in gereucherd fleust / welcher zu förderst wider ein aug oder aussgang hat. Wenn der gereucherd vol ist / vnd die schlacken abgezogen sein / sticht man / so fleust lauter zihn in einen gruben / darauss gattert man / vnd zeichnet die zihn vnd schleget sie in ballen / das ist kauffmans gut / Hartzihn gattert man nit / sondern man verkaufft es in stücken. Graupen / schlacken / gekretz / ofenbruch / abstrich / vnd der staub / so man vber dem ofen in rauchgewelb fehet / wird auch wider rein / vnd zu gut gemacht.“ Um 1650 war die Methode und die Öfen zum Rösten und Schmelzen genau noch ebenso wie 100 Jahre früher, wie wir aus Angaben von Lazarus Ercker (Aula subterranea) und Balth. Rößler (Bergbauspiegel) ersehen.

In England war die Gewinnungsweise ganz dieselbe. Die Öfen hatten 1778[1]) eine Höhe von 1,8 m, 60 cm Querschnitt und zwei Formen, man gichtete ebenfalls schichtenweise. Eine wesentliche Änderung erfuhr das Schmelzverfahren um das Jahr 1700 durch Erfindung des Flammofenprozesses. Der Flammofen wurde anstatt mit Torf und Holz mit dem billigeren Steinkohlenmaterial geheizt, wodurch ganz bedeutende Ersparnisse erzielt wurden. England verdankt diese Erfindung dem berühmten und berüchtigten Becher aus Worms 1681 (Borlase, Nat. hist. Cornw. 1758). Nach Pryce (Mineralogia Cornubiensis 1778, 282) hätte die Einführung des Flammofens erst 1705 stattgefunden. Anfang des 19. Jahrhunderts brauchte man beim Flammofenschmelzen in Cornwall auf 100 t Zinn über 200 t Steinkohle, im Schachtofen in Sachsen und Böhmen 210 bis 230 t Holzkohle; im Jahre 1870: 150 Steinkohle gegenüber 170 Holzkohle. Der Schachtofen liefert reineres Metall. Raffiniert oder gepauscht wurde das unreine Zinn auch im Flammofen.

Die Anfang des 19. Jahrhunderts in Sachsen in Betrieb befindlichen Schachtöfen waren fast genau schon so, wie sie heute noch

1) Nach Pryce, Minerolog. Conurbiensis 1778.

sind;[1]) sie bestehen jetzt aus drei dicken Granitwänden und einer dünnen Brustplatte als Vorwand. Der Querschnitt des Schachtes, welcher sich nach unten verjüngt, ist trapezförmig; der Kernschacht hat eine Höhe von 2,8 m (Altenberg). Der Wind tritt an der Rückwand durch zwei Düsen ein. Durch das offene Auge treten die Massen in den Vortiegel, unter welchem sich ein Stichherd befindet. Die böhmischen Öfen (Graupen) sind ebenso, aber nur 2,7 m hoch und einförmig. Anfang dieses Jahrhunderts benutzte man zum Rösten des Erzes noch Stadeln und die backofenartigen Öfen, wie schon zu Agricolas Zeiten, während man jetzt moderne Flammöfen mit Flugstaubkondensation anwendet. Das Durchsatzquantum betrug in 24 Stunden 950 kg aufbereitetes Erz, woraus man 500 kg Zinn erschmolz. Jetzt setzt man ca. 1400 kg Erz mit 30 % Schlacken mit einem Brennstoffaufwand von ca. 800 kg Holzkohle durch und erhält 400—550 kg Zinn. Auf dem Malayischen Archipel wurde zuerst die chinesische Schmelzmethode eingeführt, sie kam auch nach Banka und hat hier vielleicht eine noch rohere Methode ersetzt. Die chinesische Methode Zinn zu gewinnen, kam um 1700 nach Borneo. Die chinesischen Öfen sind jetzt noch auf Banka und Biliton in Gebrauch; man benutzt Öfen mit natürlichem Luftzug und solche mit Bambusrohrgebläsen. Erstere, „Tonga" genannt, bestehen aus einer zylindrischen Tonmasse, die in einem Kasten aus Bambusstäben steckt, an der Rückwand werden zwei Röhren für den Lufteintritt eingeklebt, vorn befindet sich das Stichloch. Diese Öfen verlangen dichte Kohle, geben aber ein sehr reines Zinn. Mehr gebraucht werden die Blaseöfen; diese sind ganz ähnlich, sie haben eine Form und setzen in 24 Stunden 550—750 kg Erz mit 270—350 kg Holzkohle durch und erzeugen dadurch 360—440 kg Zinn. Bei dieser Methode gehen bis 19 % Zinn in die Schlacken. Das raffinierte Zinn hat 99,87 %. Seit 1875 sind auf Banka und Biliton die Vlaanderenöfen eingeführt, dreiförmige Schachtöfen aus Ziegelmauerwerk von quadratischem Querschnitt mit Ventilatorgebläse. In diesen Öfen wird jetzt fast alles Zinn auf der malayischen Halbinsel, dem Archipel und den siamesischen Staaten gewonnen (Louis, Min. Ind. 1896, V. 533). Die Vlaanderenöfen geben ein um wenigstens 3 % höheres Ausbringen als die chinesischen Öfen, mit 6 % weniger Kohle, in weniger Zeit und mit weniger Arbeit. Man schmilzt nur Nachts, von Abends 5 Uhr bis früh 5 Uhr.

---

1) Lampadius, Hüttenkunde 1808.

Dabei gibt der chinesische Ofen 1750 kg Zinn, der Vlaanderenofen 2100 kg.

Bei den heute zur Gewinnung des Zinns angewandten Methoden geht dem Verschmelzen stets eine Röstung des Erzes, meist auch noch, wenigstens bei ärmeren Erzen, eine mechanische Anreicherung auf 50—70 % voraus. Die Röstung hat den Zweck, beigemengte Verunreinigungen, hauptsächlich Schwefel und Arsen, zu entfernen. Die Röstung geschah unter Zusatz kohlehaltiger Substanzen früher zunächst in Haufen, später in einherdigen Handkrählöfen, wobei vereinzelt noch Arsenikmehl in Giftfängen nebenher gewonnen wurde (Sachsen). In England kamen dann an Stelle der Handkrählöfen zum Rösten mechanische Röstöfen in Gebrauch, namentlich die von Brunton und Oxland. Auf den modernsten Hütten geschieht die Röstung jetzt in mehrherdigen Fortschaufelungsöfen. Durch die Röstung können Wismut und Wolfram nicht entfernt werden; deshalb führte Plattner Anfang der vierziger Jahre in Altenberg zur Entfernung des Wismuts die Behandlung des Erzes mit Salzsäure ein. Um Wolfram zu entfernen, schmolz man in Cornwall die Erze mit Soda nach Angaben Oxlands (1852) und laugte das wolframsaure Natrium aus. Später benutzte Drakewell (1859) an Stelle von Soda Glaubersalz und Kohle. In Schlackenwald wurde in den fünfziger Jahren der Schlich mit Kochsalz geröstet, ein Verfahren, was auch in Zinnwald in Anwendung stand.

Das Verschmelzen der vorbereiteten Erze geschieht auch heute noch auf zweierlei Art, nämlich im Schachtofen oder im Flammofen. Der Flammofen hat vor dem Schachtofen mehrere Vorteile, größere Produktion, höheres Ausbringen, weil wegen des fehlenden Gebläses weniger Zinn oxydiert wird und die in der Schlacke eingeschlossenen Zinnkörner besser absetzen können. Allerdings entsteht bei unreinen Erzen im Flammofen ein unreineres Metall wie im Schachtofen. 1861 gab Zirkel[1]) zum Vergleich beider Methoden an, daß im Flammofen auf 1 Teil Zinn $1^3/_4$ Kohle bei 5 % Verlust komme, im Schachtofen aber 3 Teile Kohle und 15 % Erzverlust. Neugebaute moderne Hütten benutzten Schachtöfen nur noch zum Schlackenschmelzen. Man hat in Potosi (Bolivia) versucht als Schachtofen den amerikanischen Wassermantelofen einzuführen, wobei zur Winderzeugung ein Rootgebläse benutzt wurde. Das Resultat war aber ungünstig. Die Gebläse gaben zu starke Hitze, unreines Zinn und große Verluste.

---

1) Louis, Min. Industry. VIII. 629.

Der Hochofenbetrieb in Sachsen gestaltet sich wie folgt: Das durch Aufbereiten und Rösten auf 50—60% angereicherte Erz wird mit 25—50% Schlacken und Holzkohlen verschmolzen; die abfließende Schlacke fließt in Wasser, Zinn wird nur alle 8—10 Stunden abgestochen; in 24 Stunden werden 1600 kg Schlich und 800 kg Schlacke durchgesetzt; 100 kg ausgebrachtes Zinn brauchen 5,5—6 cbm Holzkohle. Der Zinnverlust beträgt 12—15%, wovon 8—9% auf Verflüchtigung kommen. Die Kampagnen dauern drei bis vier Tage. Die zinnhaltigen Schlacken, Flugstaub, Krätzen werden wieder aufgegeben, die Härtlinge (Zinn-Eisenlegierung) neuerdings verkauft. Das im Hochofen gewonnene Zinn wird einfach durch Saigerung raffiniert, indem man es mehrmals über den sogenannten Pauschherd, eine geneigte gußeiserne Platte, welche mit Ton überzogen und mit Holzkohlen bedeckt gehalten wird, gießt. Das gereinigte Zinn kommt in Form von Blöcken oder Platten als Ballen- oder Rollenzinn in den Handel, mit einem Gehalt von 99,66—99,93.

Das Verschmelzen des Zinnsteins in Flammöfen ist in Gebrauch in England, Frankreich, Australien und Deutschland (Tostedt bei Hamburg). Je nach der Größe des Herdes beträgt der Einsatz 750—4000 kg, der normale Betrieb erfordert 6—12 Stunden zur Verarbeitung. Auf 100 t Erz werden 66—120 t Steinkohlen, bei großen Öfen wohl nur 50 t gebraucht. Der Zinnverlust soll nur 5—7% betragen. Durch die große Hitze erhält man in den Flammöfen ein unreines Zinn, welches raffiniert werden muß. Die Schlacken enthalten unreduziertes Zinnoxyd, Zinnsilikat und eingeschlossene Zinnkörner. Die Reduktion dieses Zinnes erfolgt durch besonderes Schlackenschmelzen mit Kohle oder Eisenabfällen. Der ursprüngliche cornische Ofen benutzte nur Kohle. Die Raffination geschieht in besonderen Raffinieröfen; man saigert zuerst und polt dann.

Die größte Zinnhütte der Welt wurde vor einigen Jahren auf der Insel Pulo Brani in der Bai von Singapore errichtet. Die Verhüttung geschieht in Flammöfen, welche 4 t fassen (in Cornwallis durchschnittlich 2 t), das Schlackenschmelzen durch Niederschlagsarbeit mit Eisen. 14 Flammöfen produzieren monatlich 1200 t Zinn, das ist mehr wie England und über halb so viel wie Australien. Das Zinn hat 99,5%, das von Schlackenschmelzen 97,7%.

Eine der modernsten Hütten ist das Zinnwerk zu Tostedt an der Bahn Bremen-Hamburg. Diese Hütte verarbeitet fast ausschließlich bolivianische Erze und zwar 3000—4000 t jährlich, d. i. $^2/_3$ der ganzen bolivianischen Zinnerzproduktion. Die Erze sind höchst unrein,

sie enthalten Wismut, Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Schwefel usw., 10—30 % Kieselsäure, 10 % Eisen, aber nur 40—60 % Zinn. Die Erze werden in neuen vierherdigen Fortschaufelungsöfen, welche in 24 Stunden 5—10 t Erz durchsetzen, abgeröstet, um Schwefel und Arsen auszutreiben. Das Röstgut wird mit 15—20 % Anthrazit gemischt und etwas mehr Kalk zugeschlagen als zur Verschlackung der Kieselsäure nötig ist, so daß eine neutrale Silikatschlacke beim Schmelzen resultiert. Das Verschmelzen der Beschickung geschieht in zwei größeren und zwei kleineren, auf Säulen frei stehenden Flammöfen, erstere verarbeiten 6—8 t Erze oder Schlacken, die kleineren 4—5 t. Die Verarbeitung einer Charge dauert acht bis zehn Stunden bei einem Brennstoffaufwand von 50 % der Charge. Zinn wird abgestochen, die Schlacke läuft in Sandbetten. Letztere wird mit 6—8 % Rückständen vom Saigern (Saigerdörner) nochmals im Flammofen durchgesetzt, es resultiert ein unreines Metall und Schlacke, die zum Hochofen geht. Letzterer ist ein dreiförmiger Kupolofen von 10 m Höhe und 2 m Durchmesser, welcher in 24 Stunden 20—24 t Schlacke durchsetzt mit einem Koksverbrauch von 15—18 % vom Schlackengewicht, wobei noch 6—10 % Härtlinge zugeschlagen werden. Nach mehrmaligem Umschmelzen resultiert eine Schlacke mit 5 % Zinn. Diese Schlacke wurde eine Zeitlang granuliert, heiß mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die entstandene Zinn- und Eisensulfatlauge unter Benutzung von Härtlingen als Anoden elektrolysiert. Die Elektrolyse wurde im vorigen Jahre wieder eingestellt. Das erhaltene Werkzinn wird nun noch gesaigert, was in einem rechteckigen Ofen mit einer Feuerung und geneigtem Boden geschieht, der 3 t Zinn im Tage saigern kann. Das Saigerzinn wird dann in einem Eisenkessel mit frischem grünen Holze gepolt und das raffinierte Zinn ausgeschöpft. Tostedter „Glocken"-Zinn hat 99,90—99,95 % Zinn, „Extra" 98 %. Wesentlich einfacher gestaltet sich der Betrieb bei der Verhüttung der bekannten Mount Bischoff-Zinnerze in Tasmanien.[1]) Diese Erze sind sehr rein, enthalten nur Eisen und Kieselsäure, letztere von dem Vorkommen der Erze in alluvialen Sanden. Eisen und Kieselsäure geben eine sehr brauchbare Schlacke. Man verschmilzt 2,25 t Erz mit 0,45 t Kohle in einem Flammofen; die Operation dauert bei öfterem Umrühren acht Stunden. Schlacke und Metall trennt sich, letzteres wird abgestochen, die Schlacke für eine weitere Behandlung

---

1) G. J. Latta, Report of the Secret. for Mines of Tasm. 1900.

aufgehoben. Das gewonnene Metall wird zur Raffination mit grünem Holze gepolt, in Blöcke gegossen und nach England verschifft. Die Reinheit des Raffinatzinns ist 99,8 %. Die Schlacken werden nochmals mit Kalk und Kohle durchgeschmolzen, das dabei fallende sehr unreine und eisenreiche Zinn wird einer nächsten Erzcharge wieder zugeschlagen.

Neben der direkten Gewinnung des Zinns aus Erzen wird industriell noch eine Menge Zinn wiedergewonnen durch Entzinnung von Weißblechabfällen. Diese Industrie steht namentlich in Deutschland in Blüte; es werden hier jährlich ca. 30000 t Weißblechabfälle entzinnt. Hauptsächlich geschieht die Entzinnung auf elektrolytischem Wege, indem die Schnitzel in Eisenkörben als Anode in ein aus einer 8—10 % Natronlauge bestehendes Bad eingehängt werden. Das Zinn scheidet sich schwammförmig an der Kathode ab, wird gewaschen, zusammengepreßt und eingeschmolzen. Da die Weißblechabfälle im Mittel nur 2—3 % Zinn aufweisen, so würde die Wiedergewinnung ca. 6—900 t Zinn liefern. In den letzten Jahren sind auch in den Verein. Staaten ein paar kleinere Entzinnungswerke entstanden. Die größte Anlage dieser Art befindet sich in Essen a. R.

Zinnproduktion.

Genaue Produktionsangaben von Jahr zu Jahr sind vor Beginn des 19. Jahrhunderts nur von England von 1742 ab vorhanden. In England läßt sich jedoch die Erzeugung von Zinn seit 1199, in Sachsen und Böhmen seit 1400 mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Jährliche statistische Angaben existieren von Sachsen seit 1825, von Österreich seit 1823, von Banka seit 1821. Über die spanische und portugiesische Produktion, die übrigens verschwindend gering ist, sind nur einzelne Zahlen vorhanden. Genaue Angaben über die bolivianische Verschiffung nach Europa werden seit 1883 erst gesammelt; Angaben über die Produktion Rußlands, Japans, Indiens und Mexikos reichen nur wenige Jahre weit zurück. Ganz unbekannt ist die Zinnproduktion Chinas, ferner die von Straits-Settlements, Siam und Niederl.-Indien produzierten Mengen, welche nach Britisch-Indien, China, Korea, Japan gehen, und welche im Lande selbst verbraucht werden. Letzteres gilt auch von Australien.

Die Produktionen von Sachsen, Böhmen und England vor der Zeit, über welche sich in den Tabellen genaue Angaben finden, lassen sich aus Einzelangaben ungefähr berechnen.

In Sachsen und Böhmen fehlen numerische Angaben bis zum 16. Jahrhundert. Aus den bekannt gewordenen Zahlen ergibt sich folgende **Zinnproduktion**:

	Sachsen	**Böhmen**
1400—1450	11250 t	6250 t
1451—1500	20000 t	20000 t
1501—1550	15000 t	30000 t
1551—1600	10000 t	20000 t
1601—1650	5625 t	6250 t
1651—1700	4375 t	3750 t
1701—1750	8125 t	6350 t
1751—1800	6875 t	8750 t
1801—1820	2750 t	1850 t

(Berechnet nach Keyser, Zinn 1881.)

	England
1066—1300	369800 t
1301—1500	42048 t
1501—1600	680100 t
1601—1636	30000 t
1637—1740	235000 t
1741—1800	175252 t
1801—1820	57101 t

(Nach Collins, Seven Centuries of Tin Production. Trans. Assoc. Min. Cornw.) (1740—1820 nach Porter, Progress of nation.)

Zinnproduktion in England 1750—1820 (in metr. Tonnen).

1742—50	**30008**				
1751	2309	1776	2694	1801	2365
52	2591	77	2814	02	2669
53	2556	78	2555	03	2961
54	2767	79	2721	04	3041
55	2801	80	2973	05	2786
1751—55	**13024**	**1776—80**	**13757**	**1801—5**	**13822**
1756	2818	1781	2652	1806	2901
57	2796	82	2587	07	2465
58	2764	83	2611	08	2367
59	2679	84	2728	09	2548
60	2760	85	2931	10	2038
1756—60	**13817**	**1781—85**	**13509**	**1806—10**	**12319**
1761	2433	1786	3453	1811	2422
62	2625	87	3255	12	2411
63	2780	88	3406	13	2361
64	2660	89	3460	14	2653
65	2801	90	3244	15	2988
1761—65	**13299**	**1786—90**	**16818**	**1811—15**	**12835**
1766	3104	1791	3526	1816	3402
67	2896	92	3870	17	4187
68	2710	93	3253	18	4131
69	2944	94	3405	19	3368
70	3025	95	3416	20	3038
1766—70	**14679**	**1791—95**	**17470**	**1816—20**	**18126**
1771	2868	1796	3110		
72	3210	97	3292		
73	2898	98	2865		
74	2497	99	2908		
75	2661	1800	2562		
1770—75	**14134**	**1796—1800**	**14737**		

(Porter, Progress of nation, London 1847.)

Zinnproduktion 1820—1850 in metr. Tonnen.

	England	Sachsen	Böhmen	Banka	Welt
1821	3427	—	—	1207	**4634**
22	3331	—	—	1651	**4982**
23	4280	—	40	1660	**6380**
24	5085	—	40	920	**6045**
25	4428	140	40	1188	**5796**
1821—25	**20551**	**ca. 700**	**ca. 200**	**6626**	28076
1826	4677	139	40	1767	**6623**
27	5644	135	40	1427	**7246**
28	5010	144	49	2141	**7844**
29	4505	129	49	1806	**6489**
30	4515	147	49	2528	**7239**
1826—30	**24351**	**694**	**227**	**9669**	34941
1831	4369	134	49	2839	**7391**
32	4392	139	49	2603	**7183**
33	4130	140	61	1782	**6113**
34	3443	138	61	3630	**7272**
35	4296	123	61	2232	**6712**
1831—35	**20630**	**674**	**281**	**13086**	34671
1836	4119	123	61	3747	**8050**
37	4867	141	61	2870	**7939**
38	5212	145	60	2425	**7842**
39	5500	126	60	4291	**9977**
40	6590	117	60	3780	**10547**
1836—40	**26288**	**652**	**302**	**17113**	44355
1841	6590	114	60	3897	**10661**
42	6590	84	60	2509	**9243**
43	6590	112	65	3987	**10754**
44	6590	105	65	4358	**11118**
45	6590	84	65	3272	**10011**
1841—45	**32950**	**499**	**315**	**18023**	51787
1846	6590	81	65	4309	**11045**
47	6590	92	65	5030	**11777**
48	6719	77	55	4440	**11291**
49	7063	77	50	4822	**12012**
50	6837	94	45	3184	**10160**
1846—50	**33799**	**421**	**280**	**21785**	56285

Zinnproduktion 1851—1880 in metr. Tonnen.

	England	Sachsen	Böhmen	Banka	Biliton	Australien	Straits-Settlement	Welt
1851	6238	113	40	5572	—			**11963**
52	6388	128	36	4918	—			**11470**
53	5855	132	36	5370	41			**11434**
54	6042	142	37	4961	61			**11243**
55	6096	145	42	3976	99			**10358**
1851—55	**30619**	**660**	**191**	**24797**	**201**			56468
1856	6278	130	36	6241	242			**12927**
57	6690	115	43	4629	132			**11609**
58	7033	129	61	5982	325			**13530**
59	7216	141	51	5641	167			**13216**
60	6804	158	65	5134	289			**12450**
1856—60	**34021**	**673**	**256**	**27627**	**1155**			63732
1861	7571	166	56	5363	469			**13625**
62	8614	135	46	4369	367			**13571**
63	10170	110	34	5951	744			**16869**
64	10273	119	26	5019	807			**16244**
65	10203	91	21	4278	1082			**15675**
1861—65	**46831**	**621**	**183**	**24980**	**3469**			75984
1866	10154	105	26	4917	1190			**16392**
67	8842	136	33	4357	2379			**15747**
68	9452	141	22	4105	2185			**15905**
69	9920	112	31	4128	2463			**16654**
70	10367	135	37	4557	2904		2337	**20337**
1866—70	**48735**	**629**	**149**	**22064**	**11121**		**2337**	85035
1871	11078	123	39	4178	3241	—	5588	**24247**
72	9716	104	35	4225	3511	152	6198	**23941**
73	10055	128	24	4243	3282	3038	4877	**25627**
74	10005	58	62	4744	4097	5893	4267	**29126**
75	9771	85	160	4098	4032	7325	8703	**34174**
1871—75	**50605**	**498**	**320**	**21488**	**18163**	**16408**	**29633**	137115
1876	8639	184	207	3901	3701	8526	9673	**34831**
77	9655	88	101	2784	3048	9239	3052	**27967**
78	10271	83	26	4497	4033	8788	8026	**35724**
79	9688	93	33	4812	4585	7545	11161	**37917**
80	9064	104	29	3816	4810	9323	11923	**40069**
1876—80	**47317**	**552**	**396**	**19810**	**20177**	**43421**	**43835**	175508

Zinnproduktion 1881—1901 in metr. Tonnen.

	England	Deutschland	Böhmen	Banka	Biliton	Australien	Straits Settlement	Sinkep	Bolivia	Rußland	Japan	Spanien	Portugal	Mexiko	Indien	Welt
1881	8757	106	39	4621	4816	10262	11582		—	10	20					**40213**
82	9308	102	34	4469	4267	10228	11892		—	5	18					**40323**
83	9459	99	36	4270	4224	11299	17229		501	18	21					**47156**
84	9731	96	40	4270	3676	9486	17829		207	13	28					**45376**
85	9484	107	36	4267	3820	9233	17597		228	14	42					**44828**
1881—85	**46739**	**510**	**185**	**21897**	**20803**	**50508**	**76129**		**936**	**60**	**129**					217896
1886	9465	79	42	4449	4194	8193	19989		360	17	64					**46852**
87	9434	66	32	4454	5058	7874	24361		998	10	97					**52384**
88	9392	84	39	4501	5304	8103	24237		1385	19	83					**53147**
89	9058	63	57	4180	4935	6909	28748		1411	12	53					**55426**
90	9752	64	49	5402	5316	6518	27910		1691	13	48					**56763**
1886—90	**47101**	**356**	**219**	**22986**	**24807**	**37597**	**125245**		**5845**	**71**	**345**					264572
1891	9503	287	56	5436	5845	6087	31960	—	1585	9	45	—	—	—	—	**60813**
92	9419	684	72	6401	5649	6068	35202	87	2864	10	41	5	18	—	70	**66590**
93	8989	951	66	5328	5549	5668	40305	173	2956	7	38	29	53	19	66	**70197**
94	8461	896	80	5716	4811	5917	46369	269	3538	4	39	16	26	42	100	**76084**
95	6755	884	60	6311	4612	6500	48605	654	4163	8	48	10	3	39	22	**77874**
1891—95	**43127**	**3702**	**334**	**29192**	**26466**	**30240**	**202441**	**1183**	**15106**	**38**	**211**	**60**	**100**	**100**	**258**	351558
1896	4915	826	54	6843	5121	6496	48035	852	4104	2	50	—	6	5	83	**77392**
97	4524	929	48	9042	5182	4634	42367	813	5594	—	47	—	1	1	—	**73182**
98	4722	993	48	9183	5428	2946	44044	685	4535	—	43	—	—	—	—	**72627**
99	4077	1481	41	9219	5158	3100	46679	678	8012	—	18	—	—	—	—	**78463**
1900	4336	2031	40	12009	5913	2747	46795	575	10245	—	12	—	—	—	—	**84703**
1896—1900	**22574**	**6260**	**231**	**46296**	**26802**	**19923**	**227920**	**3603**	**32490**	**2**	**170**	—	**7**	**6**	**83**	386367
1901	4267	1463	48	15218	4457	3398	50724	—	8941							**88516**

Außer den Angaben in der Produktionstabelle sind noch einzelne Zahlen bekannt:

Spanien 1850—54 jährlich 7,5 t; 1856 20 t; 1860—64 je 7 t; 1869 12 t.
Portugal 1842 3,4 t.
Verein. Staaten bis 1890 nichts; 1891 57 t; 1892 65 t.

Quellen und Bemerkungen.

England. 1817—38 Porter, Progress of nation, London 1847, auch Hunt, British Mining 1884. Von 1838 ab wurden die Zinnabgaben in Natura an den Herzog von Cornwallis aufgehoben, es fehlen deshalb offizielle Angaben der herzoglichen Kammer bis 1853. Zahlen von 1838—47 nach Collins, Seven Centuries of Tin Prod. in the West of England. Transact. of the Min. Assoc. of Cornwall. 1848—98 Hunt, Mineral-Statistics of the United Kingdom, Brit. Mining.

Deutschland. 1825—90 Sachsen allein. 1825—61 nach Freiberger Jahrb. für das Berg- u. Hüttenw. im Kgr. Sachsen. 1862—98 nach 1/4 Jahrsh. z. Statistik des deutschen Reiches. Von 1891 ab Sachsen und Preußen (Tostedt).

Österreich. Böhmen. 1823—53 berechnet nach Fr. Friese, Österreichs Bergwerksproduktion, Wien 1855. 1853—72 nach J. Bock, Statistique internationale des mines, usines, Petersburg 1877. Von 1873 ab nach Statist. Jahrb. d. k. u. k. Ackerbau-Ministeriums.

Banka. 1821—80 nach Jaarbock mynwesen in Nederl. Indie 1882. Batavia. (Die Angaben von 1855—79 nach Hunt, British Mining, sind höher.) 1880—98 Banka-Verkäufe nach Holland nach William Sargant u. Co., London (Statist. Zusammenstellungen der Metallgesellschaft Frankfurt).

Biliton. 1853—79 nach Hunt, British Mining 1884. 1880—98 nach W. Sargant u. Co., Verkäufe in Holland und Java.

Spanien. Revista minera.

Australien. 1870—79 Hunt, British Mining 1884. Von 1892 Produktion von Neu-Süd-Wales, Tasmanien und Queensland. Vorher Verschiffung.

Straits-Settlement. 1880—98 Verschiffung nach Europa und Amerika nach W. Sargant u. Co., Statist. Zusammenstellungen d. Frankf. Metallgesellschaft.

Bolivia. Sinkep. Verkäufe nach England nach W. Sargant u. Co., Statist. Zusammenstellungen d. Frankf. Metallgesellschaft.

Rußland. Report for the Columbian Exhibition. Von 1893 nach Sbornik Statisticheskekh Svedenie o Gornozavodskoi Promyshlennostye.

Japan. 1881—92 Mineral Industry of Japan. Tokio 1893. 1892—96 Resumé statist. de l'Empire du Japon.

Indien. Review of the Min. Prod. of India.

Mexiko. Export. Verein. Staaten. Mineral-Industry.

Die Produktionsübersicht auf Seite 251—253, namentlich aber die graphische Darstellung auf Tafel X zeigt das starke Wachsen der Erzeugung nach dem Jahre 1870, so daß 1896—1900 fast fünfmal soviel Zinn auf den Markt kam wie 1861—65. Dieser Aufschwung ist hauptsächlich den hinterindischen Produktionsländern, auch Australien zuzuschreiben; Bolivia tritt erst seit kurzer Zeit mit Mengen von

Bedeutung auf. Die englische Produktion ist längere Zeit konstant geblieben, in den letzten Jahren aber stark gefallen. Böhmen und Sachsen sind jetzt ohne Bedeutung für den Welthandel.

Die Weltproduktion an Zinn in fünfjährigen Perioden stellt sich nach den früheren Angaben im verflossenen Jahrhundert wie folgt:

1801—05	14052 t	1851—55	56468 t
1806—10	12549 „	1856—60	63732 „
1811—15	13065 „	1861—65	75984 „
1816—20	18356 „	1866—70	85035 „
1821—25	28076 „	1871—75	137115 „
1826—30	34941 „	1876—80	175508 „
1831—35	34671 „	1881—85	217896 „
1836—40	44355 „	1886—90	264572 „
1841—45	51787 „	1891—95	351558 „
1846—50	56285 „	1896—1900	386367 „

Die Statistischen Mitteilungen der Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. bringen jedes Jahr eine Zusammenstellung über die Weltproduktion an Zinn nach den Zirkularen von William Sargant u. Co., London, Ricard u. Freiwald, London und Amsterdam und den Mineral Statistics of the United Kingdom, welche die Ausfuhr der Länder in Betracht zieht. Für die Jahre 1900 und 1901 ergeben sich nach der Umrechnung in metrische Tonnen folgende Zahlen:

	1900 t	1901 t
England	4336	4267
Straits-Verschiffung nach Europa und Amerika	46807	50724
Australien „ „ „ „ „	3229	3398
Banka-Verkäufe in Holland	12009	15218
Billiton- „ „ „ und Java	5918	4457
Bolivianische Einfuhr in Europa	7048	8128
Singkep-Verkäufe	—	—
	79342	86192
Die Ausfuhr von Straits nach China und Brit. Indien[1])	1825	2697

Die Produktion Chinas schwankt nach Henry Louis zwischen 10—20000 t.

1) Nach Boustead u. Co., London.

Zinnpreise für 1 Tonne zu 1000 kg in Mark.

Sachsen	ℳ
1461—79 . .	300
1485—90 . .	360
1525	460
1543—50 . .	440
1557	520
1561	440
1563—70 . .	520
1575—78 . .	550
1595	600
1600—10 . .	880
1610—14 . .	940
1618—20 . .	1020
1621	1720—2800
1701—09 . .	1530
1715—33 . .	1260
1750—59 . .	1770
1760—62 . .	2760
1763—69 . .	1620
1770—77 . .	1290
1780	1680
1799	2100
1800	2160

(Nach Angaben von Reyer umgerechnet.)

England.

	ℳ
Um das Jahr 1350 .	260
1480 .	500
1600 .	1000
1650 .	1300
1700 .	1300
1750 .	1276

England	ℳ	England	ℳ
1751	1282	1776	1077
52	1321	77	1171
53	1339	78	1191
54	1335	79	1182
55	1319	80	1206
1751—55	**1319**	**1776—80**	**1165**
1756	1232	1781	1265
57	1166	82	1378
58	1107	83	1378
59	1102	84	1388
60	1102	85	1417
1756—60	**1142**	**1781—85**	**1365**
1761	1178	1786	1417
62	1274	87	1417
63	1355	88	1309
64	1358	89	1231
65	1358	90	1427
1761—65	**1305**	**1786—90**	**1361**
1766	1358	1791	1555
67	1358	92	1821
68	1358	93	1929
69	1358	94	1880
70	1309	95	1831
1766—70	**1349**	**1791—95**	**1803**
1771	1277	1796	1900
72	1245	97	1910
73	1063	98	1850
74	1034	99	1910
75	1184	1800	1988
1771—75	**1149**	**1796—1800**	**1912**

Zinnpreise für 1 Tonne zu 1000 kg in Mark. 1801—1901.

	England Engl. Zinn	Sachsen Sächs. Zinn		England Engl. Zinn	Sachsen	Straits-Zinn in London		England Engl. Zinn	Sachsen Deutschland[1]	Straits-Zinn in London
1801	1978	2160	1836	2156	2184		1871	2707	2694	2690
02	2136	1920	37	1732	1944		72	3007	3044	2931
03	2146	2400	38	1763	1884		73	2625	2625	2650
04	2146	2700	39	1687	1824		74	2134	2116	1968
05	2215	2700	40	1614	1784		75	1774	1801	1686
1801—05	**2124**	**2376**	**1836—40**	**1790**	**1924**		**1871—75**	**2449**	**2456**	**2385**
1806	2372	2500	1841	1634	1710		1876	1565	1037	1486
07	2313	2400	42	1421	1410		77	1441	1503	1365
08	2244	3000	43	1270	1410		78	1262	1295	1225
09	2402	3450	44	1461	1410		79	1423	1476	1466
10	3091	3450	45	1796	1620		80	1796	1729	1767
1806—10	**2484**	**2960**	**1841—45**	**1516**	**1512**		**1876—80**	**1498**	**1415**	**1462**
1811	2786	2940	1846	1949	2100	1807	1881	1919	2294	1867
12	2520	2700	47	1847	2040	1747	82	2100	2132	2048
13	2638	2400	48	1577	1920	1566	83	1911	1892	1867
14	3081	1710	49	1565	1710	1546	84	1665	1668	1626
15	2766	1800	50	1549	1710	1566	85	1759	1820	1747
1811—15	**2798**	**2310**	**1846—50**	**1697**	**1896**	**1646**	**1881—85**	**1871**	**1961**	**1831**
1816	2254	1800	1851	1667	1740	1646	1886	1997	2171	1968
17	1841	1800	52	1772	1830	1707	87	2114	2237	2249
18	1667	1800	53	2219	2370	2269	88	2309	2223	2349
19	1482	1680	54	2244	2160	2329	89	1900	1911	1867
20	1442	1680	55	2343	2340	2309	90	1923	1930	1887
1816—20	**1737**	**1752**	**1851—55**	**2049**	**2088**	**2052**	**1886—90**	**2048**	**2094**	**2064**
1821	1489	1680	1856	2618	2790	2670	1891	1854	1828	1827
22	1880	1680	57	2677	2910	2690	92	1900	1813	1867
23	1864	1920	58	2345	2490	2349	93	1762	1469	1707
24	1732	1800	59	2577	2160	2690	94	1353	1213	1365
25	1798	1800	60	2680	2490	2630	95	1323	1205	1265
1821—25	**1753**	**1776**	**1856—60**	**2580**	**2568**	**2602**	**1891—95**	**1638**	**1505**	**1606**
1826	1516	1860	1861	2407	2370	2389	1896	1252	1150	1203
27	1496	1860	62	2285	2735	2329	97		1239	1209
28	1442	1620	63	2303	2395	2409	98		1400	1466
29	1457	1620	64	2107	2109	2088	99		2351	2410
30	1451	1560	65	1905	1923	1827	1900		2605	2629
1826—30	**1472**	**1704**	**1861—65**	**2201**	**2306**	**2208**			**1749**	**1783**
1831	1447	1590	1866	1746	1690	1646	1901	2398	2341	2334
32	1432	1620	67	1808	1769	1747	1902	2437	2339	2428
33	1432	1620	68	1929	1869	1907				
34	1535	1620	69	2423	2520	2530				
35	1801	1524	70	2508	2506	2510				
1831—35	**1529**	**1595**	**1866—70**	**2083**	**2072**	**2068**				

1) seit 1891.

Zinnpreise für 1 Tonne zu 1000 kg in Mark in fünfjährigem Durchschnitt.

	England Engl. Zinn		Englisches Zinn in London	Sächsisches Zinn in Freiberg	Straits-Zinn in London
1751—55	1319	1801—05	2124	2376	—
1756—60	1142	1806—10	2484	2960	—
1761—65	1305	1811—15	2798	2310	—
1766—70	1349	1816—20	1737	1752	—
1771—75	1149	1821—25	1753	1776	—
1776—80	1165	1826—30	1472	1704	—
1781—85	1365	1831—35	1529	1595	—
1786—90	1361	1836—40	1790	1924	—
1791—95	1803	1841—45	1516	1512	—
1796—1800	1911	1846—50	1697	1896	1646
		1851—55	2049	2088	2052
		1856—60	2580	2568	2602
		1861—65	2201	2306	2208
		1866—70	2083	2072	2068
		1871—75	2449	2456	2385
		1876—80	1498	1415	1462
		1881—85	1871	1961	1831
		1886—90	2048	2094	2064
		1891—95	1638	1505	1606
		1896—1900	—	1749	1783

Englisches Zinn:

1750—1838 } Mineral Statistics of the United Kingdom.
1854—1881 } Hunt, Brit. Mining.
1838—1853 Princes Price Current in Tooke u. Newmarch, Gesch. d. Preise.

Sächsisches Zinn:

Bis 1822 berechnet nach Reyer, Zinn 1881.
1823—1861 Jahrbuch f. d. Berg- und Hütten-Wesen im Königreich Sachsen.
1862—1896 ¼ Jahrshefte z. Statistik d. deutschen Reiches.

Straits-Zinn in London:

1845—1895 ¼ Jahrshefte z. Statistik. d. deutschen Reiches. 1896. II. 76.
1896—1901 Statist. Zusammenst. d. Frankf. Metall.-Ges.

Die graphische Aufzeichnung der Preise auf Tafel X läßt deutlich das ständige Schwanken des Preises zwischen 1000 und 3000 ℳ pro Tonne erkennen. Beim Zinn werden diese Preisschwankungen in der Hauptsache durch Börsenspekulation veranlaßt.

in Tonnen unc

1870 1875

Quecksilber.

Geschichtliches.

Quecksilber gehört ebenfalls zu den Metallen, welche den Alten bekannt waren, wenn auch die Anwendung keine allgemeine war. Bei den Griechen nannte man das Metall ὑδράργυρος (Hydrargyros, aus ὕδωρ und ἄργυρος), d. h. Silberwasser; Aristoteles und Theophrast bezeichnen es als ἄργυρος χυτὸς d. i. Argentum fusum, flüssiges Silber; die Lateiner brauchen die Namen Hydrargyrum oder Argentum vivum, d. h. lebendiges Silber. Der Name Mercurius stammt erst aus der Zeit der Alchemisten. Das deutsche Wort Quecksilber ist die einfache Übersetzung des lateinischen Argentum vivum. Theophrast spricht in seiner Schrift περὶ λίθων cap. 59 (um 300 v. Chr.) vom harten und steinigen Zinnober Spaniens; er führt dabei an, daß der Athener Callias 415 v. Chr. die Aufbereitung des Zinnobers erfunden habe. Callias soll sich auch durch den Quecksilberbergbau in Spanien sehr bereichert haben. Vitruvius (De architectura VII c. 9) erzählt, daß Zinnober in rohem Zustande in Spanien vorkomme, nach Rom gebracht und hier verarbeitet werde. Ebenso erwähnt Strabo (lib. 3, c. 144) die Ausfuhr des Zinnobers aus Turdetanien (d. i. die Gegend des heutigen Almaden in Spanien). Genauer bezeichnet Plinius (Hist. natur. lib. 33, c. 40) den Ort der Zinnoberherkunft. Derselbe kam aus der Sisaponensischen Landschaft in Baetica in Spanien. Aus den näheren Angaben wird es wahrscheinlich, daß Sisapo das heutige Städtchen Chillon bei Almadén ist. Das Zinnoberbergwerk war streng bewachtes Staatseigentum, dessen Betrieb verpachtet war. Die Erze durften nicht an Ort und Stelle verarbeitet werden, sondern es gingen zu diesem Zwecke jährlich 10000 Pfund versiegelt nach Rom. Zu Strabos Zeiten kam auch Zinnober aus Kappadozien. Auch das metallische Quecksilber, sowohl natürliches, wie künstlich gewonnenes, kannten die Alten. Dioscorides gibt an, daß man Quecksilber aus „minium“ (Zinnober) mache; wenn man Silbererz schmelze, so sammle sich Quecksilber tropfenartig an den oberen Teilen des Ofens (vielleicht ist durch Verwechselung mit Mennige etwas Zinnober unter das Silbererz geraten, oder man hat absichtlich Quecksilbererze mit verhüttet); es gebe auch Leute, welche behaupten, das Quecksilber finde sich fertig in Bergwerken. Vitruvius gibt an, daß eine Substanz Anthrax, aus welcher man „minium“ mache, bei der Bearbeitung Quecksilber in Tränen fließen lasse (B. 7, c. 8). Griechen und Römer unterschieden zwischen natürlichem und

künstlichem Quecksilber, sie bezeichneten ersteres als *ἄργυρος χυτός* oder Argentum vivum, letzteres *ὑδράργυρος*, Hydrargyrum. Die Herstellung des Quecksilbers beschreiben Dioscorides (V. 64), Vitruvius (De archit.) und Plinius (33, 41) und zwar fast wörtlich gleichlautend. Dioscorides und Plinius entnehmen beide die eine Darstellungsweise dem Theophrast, welcher angibt: „*ποιεῖται δὲ, ὅταν τὸ κιννάβαρι μετ᾽ ὄξους ἐν ἀγγείῳ χαλκῷ καὶ δοίδυκι χαλκῷ.*“ Die andere Methode beschreibt Dioscorides (V.110) wie folgt: „*θέντες ἐπὶ λοπάδος κεραμέας κόγχον σιδηροῦν, ἔχοντα κιννάβαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικα, περιαλείψαντες πηλῷ, εἶτα ὑποκαίουσιν ἄνθραξιν· ἡ γὰρ προσίζουσα τῷ ἄμβικι αἰθάλη ἀπαξυσθεῖσα καὶ ἀποψυχθεῖσα ὑδράργυρος γίνεται.*“ Ganz gleich beschreibt Plinius (23, 123) die Methoden: „fit autem duobus modis: aereis mortariis pistillisque trito minio ex aceto aut patinis fictilibus inpositum ferrea concha, calice coopertum, argilla superinlita, dein sub patinis accensa follibus continuis igni atque ita calici sudore deterso qui fit argenti colore et aquae liquore.“ Die eine Art der Gewinnung bestand darin, Minium (wie man fälschlich Zinnober nannte) in einem Mörser aus Bronze mit ebensolchem Stempel unter Zusatz von Essig zu zerkleinern (eine Reduktion von Quecksilber findet dabei überhaupt nicht statt!); nach der andern Art „legt man Minium in eine eiserne Schale, welche man in eine tönerne Schüssel stellt, über diese eine andere Tonschüssel stürzt und mit Ton verklebt. Unter dem Gefäße zündet man ein Feuer an, welches man mit Blasebälgen unterhält, wodurch erzielt wird, daß sich an der oberen Schüssel ein schwarzer Ruß anhängt, den man abnimmt, und welcher nach dem Erkalten zu Quecksilber zusammenläuft“. Hierin erkennt man die ersten Anfänge der Destillierkunst, wobei die Anwendung des Eisens zur Zersetzung des Zinnobers bemerkenswert ist.

Vitruvius (De arch. 7. 8) sagt nur, daß man Zinnoberklumpen im Ofen dörre; Quecksilber gehe dabei als Rauch auf und sammle sich in Kügelchen am Boden. Die Stelle lautet: hae glaebae cum collectae sunt, in officina propter umoris plenitatem coiciuntur in fornacem ut inter arescant, et is qui ex his ab ignis vapore fumus suscitatur cum resedit in solum furni, invenitur esse argentum vivum. Exemptis glaebis guttae eae quae residebunt propter brevitates non possunt colligi, sed in vas aquae converruntur et ibi inter se congruunt et una confunduntur.

Plinius weiß, daß alle Metalle, außer Gold, auf dem Quecksilber schwimmen. Man kannte auch die Eigenschaft des Quecksilbers

Gold aufzulösen und benutzte diese, um Gold aus Geweben wieder zu gewinnen; man schüttete Quecksilber auf und preßte das Amalgam durch Leder (Plinius 33, c. 6); nach Vitruvius verbrannte man die Stoffe und vermischte die Asche mit Wasser und Quecksilber, worauf man durch ein Tuch abpreßte. Man benutzte Quecksilber hauptsächlich zur Vergoldung von Silber und Kupfer. Ob die Römer es verstanden Edelmetalle, wie aus dem Gewebe, so auch aus Erzen auszuziehen, ist sehr fraglich, zumal sie nur sehr wenig Quecksilber hatten (Plinius 33, c. 6. 32). Die Kunst Erze zu amalgamieren ist nach Beckmann (Beiträge I. 44) erst gegen Ende des 6. Jahrhunderts in Spanien erfunden worden. Isidorus (Anfang des 7. Jahrhunderts) kennt die in manchen Fällen unangenehme Eigenschaft des Quecksilbers, sich mit andern Metallen zu amalgamieren, denn das Quecksilber zerstörte Metallgefäße, wenn es in solchen aufbewahrt wurde: „argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat.“

Geber gibt in seiner „Summa perfectionis magisterii“ an (8. Jahrhundert), daß Quecksilber sich leicht mit Blei, Zinn und Gold verbinde, schwierig mit Silber, schwieriger mit Kupfer, gar nicht mit Eisen. Zur Reinigung des Quecksilbers empfiehlt er die Destillation über Marmor, Glas oder Salz, am besten über Kalk; in einem eigenen Kapitel „de mercurii lavacro“ wird vorgeschlagen das unreine Quecksilber mit starkem Essig zu waschen und nachher zu destillieren. Basilius Valentinus stellt sich reines Quecksilber her aus Sublimat und Kalk; er sagt: „Mercurium vivum, der siebenmal sublimiert und schneeweiß ist, und durch lebendigen Kalk revifiziert worden.“ Er rechnet das Quecksilber zu den Metallen, ebenso Agricola und spätere Schriftsteller. Libavius dagegen hält es nur für einen Körper „que sunt metallis affinia“, Brand 1735 für ein Halbmetall. Im Winter 1759/60 beobachtete Braune in Petersburg zuerst das Gefrieren des Quecksilbers. Durch die Beschäftigung der Alchemisten mit dem Quecksilber wurden eine Reihe der Quecksilbersalze bekannt. Albertus Magnus im 13. Jahrhundert kannte die Herstellung des Zinnobers durch Sublimation von Quecksilber mit Schwefel. Zu Agricolas Zeiten wurde in Venedig Zinnober im Großen hergestellt.

In Bezug auf die Benutzung des Quecksilbers zur Erzamalgamation gibt Humboldt (Kosmos 2, B. 415) eine wenig bekannte Nachricht des Arabers Edrisi wieder, wonach die Neger an der Ostküste Afrikas schon lange vor dem 12. Jahrhundert Quecksilber zur Amal-

gamation in den Goldwäschereien benutzt haben. Woher das Metall stammte, ist unbekannt.

Ob der schon von den Karthagern und Römern betriebene spanische Quecksilberbergbau unter gotischer und arabischer Herrschaft fortgesetzt worden ist, darüber fehlen sichere Nachrichten. Daß die Mauren aber Quecksilber gewonnen haben, darauf deutet die Etymologie des Wortes Almaden, welches nach einer Angabe Quecksilberbergwerk bedeuten soll, nach andern Angaben mit Almadenadas, Fäustel, oder Almaden, der Schacht, zusammenhängt. Jedenfalls besaßen sie größere Mengen Quecksilber, wie die Mitteilung Aschbachs[1]) zeigt, wonach der Kalif Abderrhaman III. (912—961) in den Gärten seines Palastes bei Cordova eine aus Porphyr verfertigte Riesenmuschel besaß, welche mit Quecksilber gefüllt war. Kurz nach Vertreibung der Sarazenen schenkte König Alonso VIII. im Jahre 1168 die Bergwerke von Almadén und Chillon zur Hälfte an den Grafen Nuño und den Ritterorden von Calatrava.[2]) Die Erze wurden in dieser Periode schon hauptsächlich auf Quecksilber verarbeitet. In der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts trat der Orden die Bergwerke wieder an den Staat ab, welcher sie bis 1525 selbst betrieb. Aus dieser letzten Zeit weiß man nur, daß die Quecksilberausbeute jährlich 23 t nicht überstieg, nämlich von 1499—1525. Wegen Schulden überließ die Krone 1525 die Gruben von Almaden an die Gebrüder Markus und Christoph Fugger auf drei Jahre; der Vertrag wurde öfter erneuert und die Familie Fugger blieb im Besitze der Gruben bis 1645, von wo ab die Krone den Betrieb wieder selbst übernommen hat. Die Fugger ließen deutsche Bergleute kommen und hoben den Bergbau wesentlich. Über die Produktion der Fugger von 1525—1563 hat man keine sicheren Angaben, 1562—1624 betrug die durchschnittliche Produktion 140 t, 1624—1645 184 t (+6,9 t Zinnober) jährlich. Diese der Krone angegebenen Ausbeuten sollen tatsächlich viel höher gewesen sein, denn der Reichtum der Fugger wurde bald sprichwörtlich. Seit den Zeiten der Fugger sind die Bergwerke, mit Ausnahme von vier Jahren französischer Okkupation, in den Händen der Regierung geblieben, eine Verpachtung an Rothschild in London hat nie stattgefunden, wenn dieser auch seit 1835 den ganzen spanischen Quecksilberhandel durch Vertrag regulierte. Der Vertrag lief im Jahre 1901 ab.

1) Geschichte der Omajaden.

2) M. H. Kuß, Memoire sur les mines d'Almadén. Annales d. mines 1878. A. Nöggerath, Quecksilberwerke zu Almadén usw. Z. f. B.-, H.- und S.-W. 1862.

1693 brach Feuer in der Grube aus, sie stürzte ein und ist nicht mehr gewältigt worden.[1]) Um dieselbe Zeit entdeckte man zu Almadenejos die Lager Conception und Viego und setzte in Almadén östlich von den früheren Gruben den Bau fort auf Lagern, welche heute noch bebaut werden. Die Grube geriet 1755 in Brand und brannte 2 Jahre. Die Wiederinbetriebsetzung und ein geregelter Bergbau ist dann 1757 durch deutsche Ingenieure und Bergleute gelungen.[2])

Einen Aufschwung nahm die spanische Quecksilbererzeugung erst, nachdem Bartholomäus de Medina 1557 das Amalgamationsverfahren für Silbererze in Mexiko entdeckt hatte. Diese bedeutsame Erfindung verbreitete sich sehr schnell. Schon 1562 war in Zacatecas auf 35 Hütten die Amalgamation eingeführt. Nach Humboldts Schätzung hat der Quecksilberverbrauch in Mexiko 1562—70 jährlich 40—45 t, 1571—85 75 t betragen, da man auf 10 kg Silber 14—17 kg Quecksilber verbrauchte.

Nächst Almadén ist in Europa das älteste und wichtigste Quecksilberbergwerk das von Idria in Krain.[3]) Die Auffindung der Quecksilbererzlager zu Idria geschah nach Banzer[4]) 1490, nach Valvasor 1497. Der Finder, ein Böttcher, und ein Landsknecht Cancian Anderle gründeten eine Gesellschaft, welche 1504 ihr Eigentum an die Gewerkschaft St. Achazi verkaufte. 1509 eröffnete Kaiser Maximilian I. ebenfalls eine Grube, welche noch in demselben Jahre von den Venetianern genommen, 1510 jedoch wieder gewonnen wurde. Bereits 1525 schlossen die Werke von Idria einen Lieferungsvertrag mit einem Augsburger Hause ab zur Lieferung von 750 t Quecksilber und Zinnober in 4 Jahren. 1566 betrug der herzogliche Anteil an den Werken $^2/_3$, der von zwei Privatgesellschaften $^1/_3$, 1578 übernahm dann der Landesherr die Privatbergbaue in sein alleiniges Eigentum. Eine Unterbrechung erfuhr der Besitz des Staates nur 1809—15 durch die Besetzung der Franzosen. 1865 sollten die Bergwerke veräußert werden, sind aber beim Staate verblieben, welchem sie seither einen reichlichen Reinertrag geliefert haben. Die Erzeugung betrug 1535 56 t, ebenso 1538 und 1566—71. Nach einem anderen Lieferungsvertrage wurden

1) M. Hoppensack, Quecksilberbergbau zu Almadén 1796.

2) 1791 wurde eine Wattsche Dampfmaschine gesetzt, welche 1873 immer noch die einzige war!

3) Peter Hitzinger, Das Quecksilberbergwerk Idria. 1860.

4) Quecksilberbergwerk zu Idria. Festschrift. Lipold. 1879.

von 1612 an jährlich 168 t geliefert; diese Produktion wurde weit überholt in der Zeit von 1786—97, wo während des Lieferungsvertrages mit Spanien jährlich ca. 650 t Quecksilber hergestellt wurden; dann folgten Jahre der Schonung, die durchschnittliche Erzeugung von 1813—50 schwankt um 150 t, erst dann steigt dieselbe stetig bis ca. 550 t. Dabei hat der Durchschnittsgehalt der Erze beständig abgenommen. Vor 1790 betrug derselbe 13—18%, um 1820 8—10%, um 1850 nur noch 2%, sank dann weiter auf 1,07—1,52% 1876—79, langte 1898 auf 1,03% an.

Im Jahre 1696 wurde in Idria das erste Pochwerk errichtet; die Poch-, Wasch- und Schlämm-Manipulation erfuhr 1736 wesentliche Verbesserung, wegen großer Verluste wurde 1842 das Waschen und Naßpochen ganz beseitigt; seit dieser Zeit wird das Erz auf 5 mm zerkleinert und trocken aufbereitet. — Die Zinnoberfabrikation kam eigentlich erst 1782 durch Passetzky in Schwung, wurde 1824 wegen Unrentabilität wieder aufgegeben, 1880 aber wieder aufgenommen. (Die Entwickelung der in Idria angewandten Hüttenprozesse wird bei der „Gewinnung des Quecksilbers“ besprochen werden.)

Ein anderer Quecksilberbergbau, welcher in seinen Anfängen ebenso alt ist wie der von Idria, welcher aber nur zeitweise größere Ausbeute gegeben hat, ist der in der Rheinpfalz. Bis in die 40er Jahre hat auf einzelnen Gruben Bergbau stattgefunden. Der Bergbau ging um am Landsberg, Stahlberg, Lemberg, Potzberg, Königsberg, bei Mörsfeld, Kirchheim und Erzweiler.[1]) Die Erzgänge kommen aber nur in engbegrenzten Gruppen vor, und meist nur an der Oberfläche, so daß der Bergbau sehr schwankende Ergebnisse lieferte und schließlich erliegen mußte. Am Stahlberg begann 1410 der Bergbau auf Silber-Fahlerze, 1564 auf Quecksilber; im Hüttenberger Revier wurde hier bis 1824 gebaut. 1473 wurde Jac. Burgsteiner von Kurfürst Friedrich I. mit den Bergen zu Katzenbach belehnt; 1769—87 wurden hier 6700 kg Quecksilber gewonnen. 1838 fand noch Bergbau statt. Die Quecksilberwerke am Landsberg bei Obermoschel wurden im 15. bis 17. Jahrhundert betrieben, erlagen im 30jährigen Kriege, wurden 1728 wieder aufgenommen und bis 1848 betrieben. Die Gruben am Lemberg werden in Urkunden 1469, die bei Ebernburg 1606, der alte Lazarusstollen 1490 erwähnt.

1) H. v. Dechen, Vorkommen der Quecksilbererze im Pfälz.-Saarbr. Kohlen-Gebirge. Karstens Archiv 1848.

1403 verlieh Kaiser Rupprecht das Quecksilberbergwerk bei Deimbach an Konrad Sommer; dieser Bergbau bei Mörsfeld wird 1461, 1472 und 1473 in Urkunden erwähnt und muß im 16. Jahrhundert ziemlich wichtig gewesen sein, er wurde 1828 noch bearbeitet. Die Kirchheimbolander Gruben gaben 1762—80 99760 kg, nach 1780 nichts mehr. Die Grube Theodors Erzlust bei Wolfstein am Königsberge, seit 1725 im Betrieb, gab 1771—94 67000 kg Quecksilber, der Eliasstollen dieser Grube noch im Jahre 1843—45 4000 kg. Ebenso finden sich bei Joh. Goswin Widder[1]) und bei Ferber (1795) noch eine Reihe Angaben über Ausbeuten verschiedener Gruben in einzelnen Jahren; die Gesamtausbeute hat im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts in günstigen Jahren vielleicht 30—35 t Quecksilber betragen. Bis 1830 war dieselbe auf 15 t heruntergegangen, um bald ganz zu verschwinden. Das hier in der Pfalz angewandte Verfahren der Quecksilbergewinnung bestand in einer Destillation unter Zuschlag von Kalk aus eisernen Retorten eines Galeerenofens. Die irdenen Retortenvorlagen waren zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Eine Retorte faßte 25—35 kg Erz, 3—50 Retorten lagen in einem Ofen.[2])

An anderen Stellen in Deutschland ist augenblicklich nur eine Grube und Hütte bei Olpe (Arnsberg) vorhanden, welche etwas Quecksilberliefert: 1838 und 1839 213 kg, 1864—77 6457 kg, 1897 4867 kg.

Ein früher ergiebiger Quecksilberbergbau bestand in Böhmen. Derselbe ist ebenfalls erloschen, er muß aber nicht unbedeutend gewesen sein, denn ein Patent Kaiser Ferdinands von 1526 verbietet, damit Idria nicht geschädigt würde, die Durchfuhr aus Böhmen über Innerösterreich nach Italien. Aus einer anderen Resolution von 1534 ist ersichtlich, daß tatsächlich böhmisches Quecksilber über Nürnberg nach Venedig verfrachtet wurde. Agricola gedenkt 1546 in seinem „De vet. et novis metallis“ der reichen Quecksilbergruben bei Schönbach, dann der von Beraun (Swata) und Camerav (Komorow bei Horzowitz). Noch in den 20er Jahren vorigen Jahrhunderts wurde an diesen Plätzen Quecksilber gewonnen. In Horzowitz wurden die Zinnobererze, welche man beim Eisenbergbau (im Toneisenstein) gewann, mit Eisenhammerschlag in eisernen Zylindern mit Steinkohlen erhitzt. 5 bis 6 Zylinder standen

1) Vollst. geogr.-hist. Beschreib. d. Pfalz am Rheine 1787.

2) Lampadius, Hüttenk. 1809.

in einem Ofen, ihr unteres Ende reichte in kaltes Wasser; die Destillation geschah nach unten. In 30 bis 36 Stunden wurden 150 kg Erz verarbeitet. — Auch bei Windisch-Kappel in Kärnten fand Anfang dieses Jahrhunderts Quecksilbergewinnung statt (ca. 15 t jährlich), sie wurde aber 1830 ebenfalls aufgegeben. — In Ungarn und Siebenbürgen wurden Anfang dieses Jahrhunderts die gewonnenen Quecksilbererze in Zalathna in tönernen Röhren verhüttet, von denen 60 Stück in einem Galeerenofen in zwei Reihen übereinander lagen. Es wurden ungefähr 3 t Quecksilber gewonnen. Auch jetzt noch liefert Oberungarn aus Fahlerzen etwas Quecksilber als Nebenprodukt ohne eigentliche Quecksilberwerke. Seit 1885 liefert auch Bosnien eine Kleinigkeit.

Eine Quecksilbergrube zu Apseleby in England (Westmoreland) erwähnt Hawkins[1]) 1790, es ist das vielleicht dasselbe Vorkommen, über welches Agricola (De vet. et novis metallis 1546) die Notiz bringt: „Neuerdings entdeckte man Quecksilbererze in Britannia Scotis". Über eine Gewinnung des Metalles ist nichts bekannt.

In Frankreich fand 1730—42 bei Menildot, Dep. Manche, eine beträchtliche Quecksilberproduktion statt.[2]) Auch in Portugal soll im 18. Jahrhundert bei Conna am Tajo eine Quecksilbergrube bestanden haben.

Von einiger Bedeutung sind in Europa noch für die gegenwärtige Quecksilberproduktion die Lagerstätten von Italien und Rußland. In Italien finden sich mehrere Lager, hauptsächlich in Valalta (Venedig) und am Monte Amiata (Toskana). Die Produktion der venetianischen Gruben ist stark zurückgegangen oder hat überhaupt aufgehört, dagegen ist die der toskanischen Gruben im Wachsen begriffen. Die Gruben zu Valalta beuteten 1770 zwei Venetianer, Nani und Pisani, aus, jedoch ohne Glück. 1860 lieferten aber die Gruben 30,27 t, 1870 31 t, 1878 nur noch ein Zehntel davon. Die Lager am Monte Amiata sind schon von den Etruskern, 1000—1200 von den Aldobrandeschi bearbeitet, während zu Selvena die Sforza di Santa fiora bis auf unsere Zeit schwach Bergbau betrieben haben. In der Gegend des Monte Amiata war schon seit 1163 die Grube Levigliani bei Serravezza bekannt. Die jetzige Industrie am Monte Amiata begann in Siele 1846, zu Cornacchino 1879, zu Montebuono 1886 und in Abbadia San Sal-

1) Born-Tetra, Bergbaukunde 1790. I, 200.
2) Burat, Géolog. appl. II.

vatore 1899. Der Gehalt der Erze beträgt in Siele 1,2, Cornacchino 0,6, Montebuono 0,4 %. Diese Hüttenwerke sind mit den neuesten Einrichtungen für die Gewinnung des Quecksilbers versehen; sie lieferten 1860 nur 3,5 t, 1880 116 t.

In Rußland wird nur auf einem Werke Quecksilber gewonnen und zwar bei der Station Nikitowka im Gouvernement Jekaterinoslaw. Der Fundort des Erzes wurde 1879 bekannt, das der Gesellschaft Auerbach u. Co. gehörige Werk wurde 1886 erbaut. Der Durchschnittsgehalt der Erze beträgt 0,8 %. 1897 wurden 617 t, 1898 nur 362 t gewonnen. 1893 wurde beim Dorfe Chpek im Kaukasus beim Schürfen 246 kg Quecksilber gefunden und eine Gesellschaft gegründet, es kommt aber noch kein Quecksilber aus dem Kaukasus auf den Markt. In Ostsibirien wurde bereits 1759 eine Zinnobergrube bei Ildedansk eröffnet, sie ging ein, wurde 1797 wieder eröffnet, lieferte nur wenig Metall und wurde 1834 eingestellt. Der in Nikitovka benutzte Ofen ist ein neuer Spirek-Ofen.

Eine der berühmtesten Quecksilbergruben war die Grube von Huanvelica in Peru im Gebirge Santa Barbara. Hier kam Zinnober im quarzigen Sandstein vor. Den Inkas von Peru war lange vor Ankunft der Eroberer das Zinnobervorkommen bekannt. Das von ihnen als Farbe benutzte und mit dem Namen Limpi bezeichnete Erz erkannte 1567 Garces als Quecksilbererz, worauf die Ausbeutung des Lagers bald begann. In Aufschwung kam das Unternehmen aber erst, als Pedro Fernandez de Velasco die Amalgamation der Silbererze, welche er in Mexiko gesehen hatte, 1577 auch in Peru einführte. Die Hauptgrube war Santa Barbara[1]; diese lieferte 1570—1666 26174 t, 1667—83 5453 t, 1684—1713 7280 t Quecksilber, also jährlich 2—300 t. Die Grube kam 1790 zum Erliegen, man baute seitdem die Gänge im Kalkstein ab und hat jährlich ungefähr 160—175 t erzeugt. Die beiden anderen Bergwerke Ventanilla und Quirarquichici produzierten dann 1790 bis 1845 3300 t, 1862 ca. 100 t. Der technische Betrieb war schlecht, wie die Verwaltung, und eine Menge Quecksilber ist nebenher gestohlen worden. Nach E. de Rivero[2]) ist nirgends die Destillation vorher erwähnt, aber man fand in der Nähe alte Reste retortenartiger Öfen, in denen die peruanischen Inkas jedenfalls den Zin-

1) Karsten, System d. Metallurgie I. 1830.
2) Memoria sobre el rico mineral de azogne de Huanvelica. Lima 1848.

nober reduziert haben. Nach Perez-Rosales[1]) reduzierten die Indianer Chilis Zinnober in rohen Erdretorten und lieferten so das Quecksilber für die Goldextraktion jener Gegend. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Indianer die Kunst, das Quecksilber zu destillieren, von den Inkas überkommen haben.

Als Mexiko nach Einführung der Amalgamation der Silbererze sehr viel Quecksilber verbrauchte, war es ganz von Spanien und Peru abhängig. 1783 wurde deshalb versucht, durch Gesetze und durch Aussetzung von Preisen auf bestimmte im Lande selbst zu gewinnende Quecksilbermengen eine Quecksilber-Industrie zu schaffen; aber erst 1840 wurden die Zinnoberlager im Distrikt von Guadalcazar in Mexiko entdeckt. Die Ausbeute deckte aber nicht einmal den Bedarf der Provinz Castillo. Jetzt liefern die ganze Produktion wenige Gruben im Staate Potosi (die Guadalcazar- und Nueva Potosi-Gruben) und im Staate Guerrero (die Huitzuco-Gruben). Die Huitzuco-Gruben wurden 1871 entdeckt und 1874 begann die Ausbeute; sie waren eine Zeit lang die größten Quecksilberproduzenten von Mexiko. Seit 1894 sind bei San Louis Potosi noch einige Gruben in Betrieb gekommen. Von einer großen Anzahl kleiner, von Eingeborenen betriebenen Werke sind keine statistischen Angaben vorhanden. Das Huitzuco-Erz hat nur noch 0,6 % Metall.

Seit Mitte vorigen Jahrhunderts tritt Nordamerika, d. h. die Vereinigten Staaten, als gewaltiger Quecksilberproduzent auf, welcher in einzelnen Jahren Spanien bereits überholt hatte. Der erzeugende Staat ist Californien. Sicher haben auch die Indianer von Californien die Zinnobererze von New-Almadén gekannt. 1824 machten Antonio Suñol und Louis Chaboya den Versuch, Silber auf einer von ihnen erbauten Hütte aus den Erzen zu gewinnen. Der Versuch wurde 1833 wiederholt. Erst 1845 erkannte Andreas Castillero, ein mexikanischer Offizier, das Erz als Quecksilbererz durch eine rohe Destillationsprobe. Später benutzte er Kanonenrohre als Retorten. New-Almadén produziert seit 1845, New-Idria seit 1858, Redington seit 1862, Sulfur Bank seit 1874. Hauptgruben sind noch Aetna, Napa und Altoona.

In der chinesischen Literatur finden sich Angaben über Quecksilbervorkommen in 10 Provinzen. Bekannt ist nur das eine von Kwei-Chan durch Baron v. Richthofen. Anfang vorigen Jahrhunderts führte Canton regelmäßig Quecksilber aus, dann kehrte

1) Essai sur le Chili 1857.

sich das Verhältnis um, es wurden bis zu 6600 kg eingeführt. Plötzlich brauchte China kein Quecksilber mehr, exportierte von 1838—49 wieder, seit 1848 liegen aber die Gruben ganz darnieder. v. Richthofen bezeichnet die Lager von Kwei-Chan als die reichsten der Welt.

Quecksilbererze.

Quecksilber findet sich nur in wenigen Mineralien. Das einzige Erz, welches in größeren Mengen vorkommt und allein das Material für die Verhüttung liefert, ist der Zinnober. Mit demselben zusammen findet sich häufig als Zersetzungsprodukt gediegenes Quecksilber in der Form eingesprengter Tropfen oder fadenförmiger Massen. Der Zinnober, Schwefelquecksilber, HgS, mit 86,2 % Quecksilber im reinen Zustande, kommt meist derb, eingesprengt oder als Anflug vor, häufig gemengt mit Erden, Schwefelkies oder bituminösen Substanzen. Die Quecksilbererze finden sich in großen Massen auf eigenen Lagern, welche in Gebirgsschichten archäischen bis quaternären Alters auftreten. Auf der bedeutendsten Quecksilbererzlagerstätte zu Almadén am Nordabhange der Sierra Morena (Spanien) findet sich Zinnober und gediegenes Quecksilber in silurischen und devonischen Schichten, bestehend aus Schiefern, Quarziten, Sandsteinen. Der Quecksilbergehalt beträgt 0,75—25 %, im Durchschnitt 8—9 %. Zu Idria in Krain treten die Zinnoberlager, der Trias angehörig, in Stockwerken oder Spaltenausfüllungen in Kalk und Dolomit auf. Der Metallgehalt macht im Durchschnitt nur 0,5—0,8 % aus. Das Quecksilbervorkommen von Nikitowka (Südrußland) ist eine Zinnoberimprägnation von Sandsteinschichten der Steinkohlenformation; die Erze haben 0,6 % Quecksilber. Am Monte Amiata in Toskana tritt Zinnober als Imprägnation im Kalk auf; der Erzgehalt schwankt in den verschiedenen Gruben zwischen 0,4—1,2 %. Die gewaltigen Zinnoberlagerstätten von Californien gehören der Kreide- und Tertiärformation an; sie finden sich in einer Schieferzone, die vielfach von Eruptivgesteinen durchbrochen ist, hauptsächlich auf der Grenze zwischen Serpentinen und Sandsteinen. Im Durchschnitt beträgt der Prozentgehalt an Metall 1—3 %. Die früher in Peru ausgebeuteten Lager standen in jurassischen Schichten. In der Pfalz setzten die Gänge im Kohlensandstein und Schieferton auf. Merkwürdig ist, daß in manchen Zinkblenden Spuren von Quecksilber

vorkommen, welche durch den Röstprozeß in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrikation gelangen und sich hier sammeln (Stollberg b. Aachen, Oberhausen).

Gewinnung des Quecksilbers.

Technisch geschieht die Gewinnung des Quecksilbers nur durch Destillation des aus den Erzen freigemachten Metalles und Kondensation der Dämpfe. Da es sich praktisch nur um die Verhüttung des Zinnobers, d. h. der Schwefelverbindung handelt, so geschieht die Zerlegung des Erzes entweder durch Rösten unter Luftzutritt, wobei sich metallisches Quecksilber und schweflige Säure verflüchten, oder durch Zersetzung der Schwefelverbindung mit Kalk oder Eisen, wobei der Schwefel an Kalk oder Eisen gebunden wird und das Quecksilber allein verdampft. Letzteres Verfahren wird nur in Gefäßöfen ausgeführt, ersteres in Haufen, Gefäß-, Schacht- oder Flammöfen. Für den Großbetrieb ist das Röstverfahren dem anderen überlegen. Im Prinzip waren beide Methoden schon den Alten bekannt, denn die vorher angeführte Methode des Dioscorides und Plinius war eine Destillation aus eiserner Schüssel im geschlossenen Gefäß, die von Vitruvius angegebene ein Rösten bei Luftzutritt. In ganz ähnlicher Weise verfuhr man nach der Völkerwanderung bis ums Jahr 1600. Agricola gibt in seinem Buch „Vom Bergkwerck" 1557 (9. B. 353) fünf Methoden der Quecksilbergewinnung an. Das gebräuchlichste Verfahren war das Schmelzen in Töpfen oder im Herde. Ein flaches Gefäß, oben offen, wurde bis zum Rande in Sand eingegraben, ein zweites ballonförmiges Gefäß mit Erz und Bergart (Kalk) gefüllt, mit der Mündung nach unten auf das andere Gefäß gesetzt und mit Lehm verschmiert „damitt nicht das quäcksylber / so darein kommen / verrieche;" „siebenhundert par diser töpffen" wurden zusammen auf einen Herd gesetzt, Erde und Kohle dazwischen geschüttet, und von oben durch aufgelegte Holzscheite erhitzt. „Das fewer veranlasst das quäcksylber / das kein hitz erleiden mag / durch das gmüss in die vnderē topffē herab zu fliessen." „Dise weiss quäcksylber ärtz zu schmeltzen ist bei vielen gebreuchlich." Eine andere, weniger (d. h. jedenfalls nur in Laboratorien) angewandte Art bestand in der Destillation aus Tongefäßen, welche das Erz enthielten, die zu mehreren auf dem Roste eines Herdes standen und denen „ein treibhut wie ein glogken / mit einer langen schnautzen / aufgesetzt" wurde (Destillierhelm mit langem Schnabel). Die Destillation geschah in Vorlagen „wie ein kürbsen (Kürbis) gformiert" und

war offenbar weit vollkommener als die Gewinnung nach der ersten Art. Eine sehr eigentümliche Methode bestand darin, in großen gemauerten Räumen („bereitstuben") mit gepflastertem Boden frisches Laubwerk und Bäume aufzustellen und Quecksilbererz in offenen Schalen, welche auf Öfchen in den Mauernischen standen, zu brennen. „Das quäcksylber schwitzet daraus / welchs die weil es die hitz nicht leiden mag / vnd die kelte lieb hatt / auff die bletter der beumen / denen eine külende krafft ist / fellet." Das Quecksilber wurde dann abgeschüttelt. Die vierte und fünfte Methode bestand, ähnlich wie bei Dioscorides und Plinius, aus einer Destillation aus Töpfen, welche auf einem Dreifuß standen, und über deren verjüngtes Ende ein anderes glockenartiges Tongefäß zur Aufnahme des Quecksilbers gesetzt wurde. Vom Werte dieser Methoden sagt Agricola selbst „aber doch wañ die grube viel ärtz gibt / so ist die erste die allergeschicktest vñ nützlichst / dieweil eins mals viel ärtz ohn grossen kosten mag gschmeltzt werdē". Die in Almadén seit der Zeit der Mauren bis 1600 angewandte Methode entsprach der letzten von Agricola beschriebenen. In einem Ofen standen 21 geschlossene Gefäße, welche ca. 12 kg Erz faßten. Das Quecksilber sammelte sich am Deckel in Tropfen. Die Gewinnung war also im Jahre 1600 fast noch so wie bei den Alten. In diesem Jahre wurde das Verfahren etwas verbessert, man erhitzte das Erz in offenen Tiegeln und kondensierte die Dämpfe am Gewölbe des Ofens.

In Idria wurde bis 1530 eine ganz rohe Art der Quecksilbergewinnung betrieben: das Haufenbrennen. Man legte Erz und Holz schichtenweise zu Haufen zusammen, bedeckte das Ganze, wie einen Meiler, mit Erde und zündete an. Nachdem das Feuer ausgegangen war, warf man den Haufen auseinander und sammelte das flüssige Quecksilber. Dabei ging sehr viel Quecksilber durch Verflüchtigung verloren, viel blieb in den Rückständen (diese sind in späterer Zeit aufgearbeitet worden). 1530 wurde die von Agricola zuerst beschriebene Methode eingeführt, das Quecksilber in Töpfen „per descensum" (nach unten) zu destillieren. 1580 führte Franz Khisel eine neue Brennmethode ein, das Brennen unter Zusatz von Kalk. Da die Erze nicht kalkhaltig sind, so hatte man, wenn die Töpfe keine Risse bekamen, nur ein Sublimat von Schwefelquecksilber und nur wenig oder kein Quecksilber erhalten. Jetzt geschah die Zerlegung des Erzes vollständiger. Man brannte in denselben Töpfen, wie früher, in Öfen mit zwei bis drei Reihen Krügen. 1641 wurden von Pacher gußeiserne Töpfe oder Krüge eingeführt, welche 1665

die Form von Retorten annahmen, von denen je 24 in einem Ofen lagen. 1668 benutzte man Öfen mit je 50 Retorten nach Servatis Angabe. Stampfer von Walchenberg wandte 1696 statt der gußeisernen Retorten kegelförmige aus Schmiedeeisen an. 1715 wurden 10 neue Öfen errichtet, mit geschlossenem Feuer, nach dem in der Rheinpfalz üblichen Muster. Jeder Ofen hatte 100 Retorten, je 25 in vier Reihen, der Einsatz betrug 3000 kg Erz. Diese Methode gab geringe Metallverluste, war aber kostspielig, da der Verbrauch an eisernen Retorten zu groß war. Für Idria sowohl wie für Almadén war es deshalb von großer Bedeutung, daß 1633 Lopez Saavedra Barba in Huanvelica (Peru) einen Quecksilberverhüttungsprozeß erfunden hatte, welcher nicht mehr in kleinen Gefäßen, sondern im Schachtofen ausgeführt wurde.

Die Quecksilbergewinnung in Retorten hat in der Pfalz bis in die sechziger Jahre stattgefunden. Zuerst wurden birnenförmige Retorten von 1 m Länge verwandt, welche zu 40—60 Stück in zwei Reihen übereinander in einem Galeerenofen lagen. Die birnförmigen Tonvorlagen enthielten Wasser. Der Einsatz bestand aus 40 kg Erz und 8—9 kg Kalk. 1847 wurden durch Ure Leuchtgasretorten eingeführt, welche 250 kg faßten; die Dämpfe wurden in wassergefüllten Kästen verdichtet. Das etwas abweichende Verfahren in Horzowitz (Böhmen) und Zalathna (Siebenbürgen) ist schon erwähnt. Zu Littai in Krain steht die Verhüttung im Retortenofen noch in Anwendung. Die Retorten haben Muffelform und fassen 100 kg Erz. Der Quecksilberverlust soll nur 5—6 % betragen. Am Monte Amiata sind erst in den neunziger Jahren auf den Hütten bei Siele und Cornacchino die Retortenöfen durch andere Konstruktionen verdrängt worden. 1869—82 war auch zu Idria noch ein Gefäßofen von Exeli zur Verarbeitung von Stupp (Kondensationsprodukt bestehend aus Quecksilber, dessen Verbindungen, Ruß und bituminösen Beimengungen) im Betrieb. In Californien wurde schon 1850 der Betrieb in Retortenöfen aufgegeben. Die Gefäßöfen sind zwar billiger in der Anlage, haben aber großen Brennstoffaufwand, geringes Durchsetzquantum, verursachen große Unkosten durch die geringe Haltbarkeit der Retorten und wirken sehr gesundheitsschädlich; die Verdichtung macht allerdings wenig Schwierigkeiten.

Der Übergang von den Gefäßöfen zum Schachtofenbetrieb erfolgte in Spanien im Jahre 1646.

Der 1633 von Barba erfundene Schachtofen mit der Kondensation der Quecksilberdämpfe in Aludeln (birnförmige, bauchige,

beiderseits offene Tongefäße) wurde 1646 durch Bustamente nach Spanien übertragen und hat sich mit wenigen Abänderungen, trotz des intermittierenden Betriebes, bis heute gehalten. 22 solcher Öfen liefern jetzt dort den größten Teil der Produktion. Der Bustamenteofen bestand und besteht noch aus einem zylindrischen Ofenschachte von 6—8 m Höhe, 1,3—2 m Durchmesser, wird durch ein rostartiges Gewölbe in zwei Räume getrennt, deren unterer zur Feuerung, der obere zur Aufnahme der Beschickung dient. Der Schacht ist oben überwölbt; die Verbrennungsgase treten mit den Quecksilberdämpfen in zwei kleine Kammern und aus diesen in je sechs Aludelreihen, welche, aus 40—45 Aludeln zusammengesteckt, auf einer umgekehrt dachförmigen Ebene liegen. Das verdichtete Quecksilber tritt an der tiefsten Stelle aus, die andern Gase gehen weiter in einen gemauerten Kondensationsraum. Das Erzbrennen dauert drei Tage, nämlich die Feuerungsperiode 10 Stunden, Destillation 44 Stunden, Abkühlen 18 Stunden. Der Einsatz beträgt 14500 kg Erz, der Brennstoffaufwand 900 kg Steinkohle. Die Quecksilberverluste werden verschieden angegeben, von 4,41—25 %; bei einem 1869—72 mit allen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Vergleichsschmelzen gab der Bustamenteofen nur 4,95 % Verlust. Der Aludelofen ist nur in Spanien in Betrieb. Nach mehrfachen Verbesserungen blieb von 1775 an die Konstruktion dieses Bustamenteofens konstant; derselbe ist heute noch in Betrieb. 1806 wurde von Larrañaga das Modell der Idrianer Öfen nach Almadén verpflanzt, auch hiervon ist ein Doppelofen noch in Betrieb. Von 1869—72 wurde ein Ofen von Pellet mit kontinuierlicher Kalzination und Kühlung durch einen Wasserregen geprüft. Die damit erhaltenen Resultate blieben aber hinter denen der beiden andern Öfen zurück.

1750 wurde der Bustamenteofen durch Poll in Idria eingeführt. Da jedoch nach dieser Methode gegenüber der früher verwendeten viel Quecksilber verloren ging, so wurde hier die Kondensation dadurch verbessert, daß man statt der Aludeln halbrunde irdene Rinnen nahm und die Rauchkammer änderte. Zur Zeit des großen Lieferungsvertrages mit Spanien machten sich größere Anlagen notwendig, deshalb baute J. von Leithner 1787 neue Öfen, welche auf zwei Seiten sechs bis acht gemauerte, inwendig mit Zement überzogene Kammern zur Kondensation der Dämpfe besaßen. Hiermit gelang es den früher außerordentlich hohen Quecksilberverlust bis auf 8 % herunterzubringen. 1825 baute man zwei, auch vier solcher Öfen zusammen, welche als Doppel- und Quartofen bis 1859 bezw. 1870

in Betrieb standen. Diese Idrianer Doppelöfen, welche einen viereckigen Schacht mit drei durchbrochenen Gewölben hatten, wurden 1806 auch in Almadén eingeführt, wo jetzt noch ein solcher Ofen benutzt wird. Der Einsatz ist doppelt so groß wie im Bustamenteofen, der Betrieb billiger, aber das Ausbringen niedriger. In Idria ersetzte man später diese Öfen durch kontinuierlich arbeitende Flammöfen und neuere Schachtöfen. Um die feinen Schliche nicht ziegeln zu müssen, wurden 1808 durch Passetzky die tönernen Hüttenschüsseln eingeführt, auf welchen das feine Material in den Ofen eingesetzt wurde. 1842 konstruierte Alberti einen kontinuierlichen Flammofen mit liegenden wassergekühlten Kondensationsröhren. Den ersten Schachtofen für kontinuierlichen Betrieb errichtete 1849 Hähner; das Zwischengewölbe im Schachte fiel weg, man gichtete abwechselnd Lagen von Brennmaterial und Erz und entfernte durch einen drehbaren Rost das ausgebrannte Erz. Diese Ofenform wurde ebenfalls bald aufgegeben, hat sich aber länger in modifizierter Form in Toskana und Vallalta gehalten. Um dem Eindringen des Quecksilbers in das Mauerwerk entgegenzutreten, erbaute A. Exeli 1871 den ersten gepanzerten Schachtofen (Eisenpanzer mit leichter Futtermauer); derselbe war für Holzfeuerung eingerichtet, hatte drei außerhalb des Schachtes liegende Feuerungen und benutzte die Hitze der gezogenen Rückstände zur Erwärmung der Verbrennungsluft. Die Kondensation bestand aus drei Reihen zickzackförmig gebogener gußeiserner Röhren von 48 cm Weite. Die Rückstände enthielten nur 0,1 (später 0,02 %) Quecksilber, der Gesamtverlust betrug 8,97 %. Nach diesem Modell wurden 1874 und 1875 in New Almadén (Californien) sofort zwei Öfen gebaut, welche noch in Betrieb sind. Der Exelische Kondensator hatte den Nachteil, daß durch die Ansammlung saurer Gewässer der untere Teil der gußeisernen Röhren rasch zerstört wurde, daher wurden durch Czermak innen zementierte Rohre angewandt, schließlich trat an die Stelle dieses Kondensators der Czermaksche, durch welchen das Prinzip der Oberflächenkondensation wirksamer zur Geltung kommt, indem die Dämpfe auf mehrere Reihen flacher enger Steinzeugröhren verteilt werden. Langer vereinigte 1878 und 1879 vier solcher Exeli-Öfen und umschloß sie mit einem Panzer. Der Quecksilberverlust betrug 1893 9,12 %; jeder der 4 Ofenschächte setzt in 24 Stunden 19,2 t Erz durch. Da diese Öfen vornehmlich für die Verhüttung von Stückerzen geeignet waren, die Verarbeitung großer Mengen

Griese aber im Schachtofen Schwierigkeiten machte, so hatte schon 1842 Alberti einen Fortschaufelungsofen erbaut mit liegenden durch Wasserberieselung gekühlten Röhren. Die Erze werden durch einen Schlitz hinter der Feuerbrücke entleert. Ein neuerer Typus dieser Fortschaufelungsöfen sind die gepanzerten Flammöfen mit Sohlenheizung. Die Flamme zieht erst unter der Sohle, dann über die Röstpost hin. Die Sohlenheizung trägt zum guten Ausbrennen der Erze wesentlich bei. Der Gesamtverlust an Quecksilber beträgt 7,86 %.

In Californien, wo die Förderung hauptsächlich in feinem Erze besteht, mußte man diese mit großen Kosten zu Adoben (Ziegeln) verarbeiten; man hat deshalb bald Öfen konstruiert, welche gestatteten, dieses feine Erz ohne Vorbereitung zu verhütten; dazu gehören die Livermore-Öfen (auf dem Redington-Werk 1874), die Granzita- und Tierras-Öfen von Hüttner und Scott. Die Hauptidee dieser drei Öfen ist dem Hasenclever-Helbigschen Zinkblenderöstofen entnommen, und zwar sind die letzten beiden dem älteren Typus, ersterer dem neueren Typus nachgebildet. Der Livermore-Ofen wird auf verschiedenen californischen Werken betrieben; er besteht in der Hauptsache aus einem unter 50° geneigten 10 m langen Kanale aus feuerfestem Stein; mehrere solcher Kanäle werden mit einer gemeinsamen Feuerung am unteren Ende erhitzt. Ein Ofen mit 11 Kanälen setzt in 24 Stunden etwa 20 t Erz durch. Diese Öfen sind billig in der Anlage, im Betrieb und in der Reparatur; sie brauchen weniger Brennmaterial wie ein Schachtofen. Obwohl die Exeli-Öfen ganz gut arbeiteten, erbaute man 1875 in New-Almadén den von Hüttner und Scott entworfenen Tierras-Ofen, welcher aus 3 Paar Schächten besteht, in welchen das Erz auf geneigten Platten in einem zickzackförmigen Kanal nach unten fällt. Ebenfalls für feine Erze wurde 1880 in New-Almadén ein Granzita-Ofen erbaut, welcher ganz ähnlich wie der vorhergehende eingerichtet ist. Die Kondensationsvorrichtungen in Californien sind zum Teil aus Mauerwerk, zum Teil aus Glas und Holz hergestellt, letztere bilden die hinteren Kammern. In neuester Zeit baut man in den Wänden der gemauerten Kondensatoren sogenannte Wasserrücken ein; das sind gußeiserne Kästen, in welchen Wasser zirkuliert. Diese mit Wasserkästen versehenen Kammern haben sich so gut bewährt, daß die Holz- und Glaskondensatoren verdrängt werden.

Seit 1890 sind auf den italienischen Hütten eine ganze Reihe Öfen erbaut worden, welche auf ähnlichem Prinzip beruhen, wie die

californischen. Es sind dies Czermak-Spirek-Schütttröstöfen. Sie haben das Aussehen einer viereckigen eisernen Kammer. Zwei Feuerungen (Rost oder Halbgas) befinden sich an den kurzen Seiten. Das Erz rutscht über mehrere Reihen dachförmiger Platten nach unten, wobei die Temperatur in der ersten Reihe der Röstzone 700 bis 800°, in den Sammelkanälen 200—300° beträgt. Die Kondensation geschieht in den von Czermak 1878 angegebenen Röhrenkondensatoren. Der Quecksilberverlust beträgt bei diesen ganz modernen Öfen nur 4—5 %. Dieselben gestatten noch Erze mit 0,3 % Quecksilber zu verhütten, was mit anderen Öfen ganz unmöglich wäre. Die Quecksilbergewinnung in Rußland geschieht in Czermak-Spirek-Öfen, die in China in einem Granzita-Ofen.

Die Entwickelung der Quecksilbergewinnung zeigt, daß man auch diese seit ungefähr der Mitte vorigen Jahrhunderts zu den rationellen Hüttenprozessen zählen darf.

Quecksilberproduktion.

Von den beiden berühmten Quecksilberproduzenten Almadén und Idria sind Produktionsangaben bekannt, welche bis ins 16. Jahrhundert zurückreichen. Sie folgen nachstehend.

Zu bemerken ist noch, daß in den Handelsberichten die Produktionen stets in Flaschen angegeben sind. Die spanische Flasche = 34,5 kg, die californische, russische und italienische = 34,7 kg, die mexikanische 34,05 kg.

Quellen und Bemerkungen zu der Produktion.

Spanien: 1564—1865 nach Kuß, Memoire sur les Mines d'Almadén 1878. 1866—72 von Lindheim, Kohle und Eisen im Welthandel. Wien 1877. 1871—97 Estadistica Minera de España; Revista Minera, Roman Oriol.

Die Angaben von 1564—1865 stellen nur die Ausbeute von Almadén dar, an der spanischen Quecksilberlieferung sind aber noch einige andere Gruben beteiligt, El Porvenir, La Union Asturiana, La Soterraña. Im Jahre 1898 lieferte Almadén 94,8 %, El Porvenir 2,9 %, die andern den Rest.

(Fortsetzung s. Seite 280.)

Quecksilberproduktion (metr. Tonnen).

Almadén (Spanien).

Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
1564—1625	8685,3	1697—1700	363,4
1626—45	3680,0	1701—09	1995,8
1646—51	757,4	1710—26	3689,1
1652—53	199,1	1727—29	nichts
1654—55	405,4	1730—34	1707,6
1656	54,5	1735—42	1562,3
1657—65	725,0	1743—45	417,6
1666—68	339,1	1746—49	2629,5
1669—72	465,1	1750—57	2305,0
1673	188,4	1758—73	7299,2
1674—77	458,3	1774—81	6365,0
1678—80	235,7	1782—86	2966,0
1681—82	200,8	1787—89	1641,3
1683—85	128,1	1790—98	7727,1
1686—89	392,6	1799	999,5
1690—96	587,6	1800	844,3

Almadén 1564—1800 nach Kuß, Memoire sur les mines d'Almadén. Annal. des mines 1878.

Idria (Krain).

Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
1525	134,0	1700—85	je 84—180
1526—29	je 114,4	1760	180,5
1535	56,0	1765	183,7
1538	56,0	1770	168,0
1540—52	je 43,6	1775	84,0
1566—71	„ 56,0	1780	126,0
1612	168,0	1781—85	630,0
1661	114,6	1786—90	3227,4
1662	131,4	1791—95	3257,6
1663	143,3	1796—1800	2594,5
1668—71	je 100—126		

P. Hitzinger, Quecksilberbergwerk Idria. Laibach 1860.
Lipold, Quecksilberbergwerk Idria. Festschrift. 1880.

Die Produktionen der einzelnen Länder von 1801—1901 folgen auf nachstehenden Tabellen, die von 1850—1901 auch in graphischer Darstellung auf Tafel XI.

Quecksilberproduktion in Tonnen zu 1000 kg
1781—1850.

	Spanien Almadén	Österreich Idria		Spanien	Österreich	Ungarn
1781	909,2	126	1816		288,1	
82		126	17		189,2	
83	1977,3	126	18	3497,7	104,2	
84		126	19		142,4	
85		126	20		122,7	
1781—85	**2886,5**	**630**	**1816—20**	**3497,7**	**846,6**	
1786	988,7	583,6	1821		125,7	
87		677,1	22		122,2	
88	1641,3	678,6	23	3527,2	119,8	0,4
89		673,9	24		145,9	0,4
90	858,6	614,2	25		177,3	0,4
1786—90	**3488,7**	**3227,4**	**1821—25**	**3527,2**	**690,6**	**1,2**
1791		628,3	1826		171,2	0,4
92		649,6	27		154,4	0,4
93	4292,8	651,9	28	4448,9	150,3	0,7
94		680,8	29		151,0	0,7
95		647,0	30		129,0	0,7
1791—95	**4292,8**	**3257,6**	**1826—30**	**4448,9**	**755,9**	**2,9**
1796		638	1831		173,2	0,8
97	2675,7	560,3	32		161,0	0,8
98		588,1	33	3774,7	215,7	1,5
99	999,5	406,1	34		192,7	1,5
1800	844,3	402,0	35		205,0	1,5
1796—1800	**4519,5**	**2594,5**	**1831—35**	**3774,7**	**947,6**	**6,1**
1801		342,1	1836		163,7	1,5
2		369,8	37		180,2	1,5
3	3129,0	206,3	38	4873,6	140,7	1,2
4		172,3	39		161,1	1,2
5		178,1	40		150,4	1,2
1801—5	**3129,0**	**1268,6**	**1836—40**	**4873,6**	**796,1**	**6,6**
1806		180[1])	1841		144,1	1,3
7		192,2	42		162,4	1,3
8	2548,8	211,5	43	4596,5	151,9	33
9		161,6	44		166,5	33
10		209,7	45		179,6	33
1806—10	**2548,8**	**955,0**	**1841—45**	**4596,5**	**804,5**	**101,6**
1811		250[1])	1846		152,9	33
12		264,4	47		154,8	33
13	1753,3	250[1])	48	4434,0	160,8	40[1])
14		177,4	49		139,9	40[1])
15		198,7	50		141,5	41,7
1811—15	**1753,3**	**1040,9**	**1846—50**	**4434,0**	**749,9**	**187,7**

1) Geschätzt.

Quecksilberproduktion in Tonnen zu 1000 kg
1851—1885.

	Spanien	Österreich	Ungarn	Deutschland	Verein. Staaten	Italien
1851		141,2	51.5		964	
52		141	60,3		694	
53	3503	152,1	61,2		773,3	
54		140,5	64,5		1041,1	
55		153.4	61,8		1145,1	
1851—55	**3503**	**728.2**	**299.3**		**4617,5**	
1856		204,7	51,6		1145,1	
57		316,4	85,6		978,8	
58	3798,4	171.7	39,8		1075,7	
59		283.4	36,1		451,1	
60		165.9	38,7		347	34
1856—60	**3798,4**	**1144.2**	**251.8**		**3997.6**	**34**
1861		224,4	36,2		1245,5	24
62		161,9	29,3		1459,2	26
63	4179,3	202,9	28,2		1408,4	22
64		250,7	32,4	2,7	1647,9	26
65		169,4	42,7	1,6	1839,1	26
1861—65	**4179,3**	**1009.3**	**168.8**	**4 3**	**7600,1**	**124**
1866	955	183,6	55,8	1	1615,3	20
67	1095,1	271,9	61	0,5	1630,9	15
68	1014	286,7	42,8	0,4	1656,2	18
69	1123,7	316,7	33,7		1173.2	24
70	1345,3	369.6	25.7		1043.7	47
1866—70	**5533.1**	**1428,5**	**219,2**		**7119,3**	**124**
1871	1157	375,8	18,1	0,1	1099,5	36
72	1162,2	383,5	15,3		1097,2	27
73	929	377,4	14,1		959,2	31
74	1257	372,1	13,3		963,1	32
75	1426	369.7	18		1743.7	82
1871—75	**5931.2**	**1878,5**	**78,6**		**5862,7**	**208**
1876	1334	375	23,1		2523,2	99
77	1294	392	27,9		2755	111
78	1503	370	24,4		2216,6	124
79	1611	429	22,9		2556,8	132
80	1388	369	18.1		2079,4	116
1876—80	**7128**	**1935**	**116.4**		**12131**	**582**
1881	1812	398	17,7		2111,5	128
82	1705	409	13.5		1829,8	140
83	1667	466	12,6		1621,4	206
84	1564	499	8,3		1107,4	267
85	1694	487	5,7		1112,9	237
1881—85	**8442**	**2259**	**57,8**		**7783**	**978**

Quecksilberproduktion in Tonnen zu 1000 kg 1886—1901.

	Spanien	Österreich	Ungarn	Deutschland	Verein. Staaten	Italien	Rußland	Mexiko	Bosnien	Canada	Japan	China
1886	1846	541	7,1		1040,3	251	—	61,4				
87	1949	532	9,6		1173,7	244	64	77				
88	1865	541	10,4		1153,8	339	164,8	86,5				
89	1975	566	10,5		918,3	385	167,1	86,2				
90	1813	542	8,1		795,5	449	292.1	60,8				
1886—90	**9448**	**2722**	**45.7**		**5069.6**	**1688**	**688**	**871,9**				
1891	1749	570	8,6		794,8	330	323,9	107,8	5,2		—	
92	1657	542	7,9		971,4	325	342,8	165	0,3		0,4	
93	1666	512	2,5		1046,7	273	201	286	0,2		0,2	
94	1610	519	1,8		1056,7	258	196	300	—		18,9	
95	1506	535	1,1		1179	199	434,1	213	0,6	2,5	2,1	
1891—95	**8188**	**2678**	**21,8**		**5048,2**	**1385**	**1497,8**	**1157,2**	**6,3**	**2,5**	**21.6**	
1896	1524	564	1,1		1036	186	491,5	218		2	1,8	
97	1729	532	0,7	4,9	965	192	616	294		0,3	2,5	
98	1691	491	6,8	4,7	1058	173	362	353	4		1,4	
99	1357	536	27	2,6	993	205	360	324			—	
1900	1095	510	31,8	1,7	983	260	304	335			2.7	
1896—1900	**7296**	**2633**	**67,4**	**13,9**	**5035**	**1016**	**2133.5**	**1524**	**4**	**2.3**	**8,4**	
1901	846	512	40	1,7	1031	278	368	335	5		2,8	17,3

Österreich. 1525—1780 nach Peter Hitzinger, Quecksilberbergwerk Idria. 1860. 1780—1822 Lipold, Quecksilberbergwerk in Idria. Festschrift zur 300jähr. Jubelfeier. 1880. 1823—52 Friese, Übersicht der österr. Bergwerksproduktion. 1855. 1853—71 Jean Bock, Statistique Internationale. 1877. 1872—1901 Statist. Jahrb. d. k. u. k. Ackerbau-Ministeriums.

Idria liefert 98% der österreichischen Produktion, Neumarktel und andere kleinere Betriebe den Rest.

Ungarn. 1823—52 nach Friese, 1853—62 Bock, 1863—1901 Magyar Statisztikai Evkonyv.

Italien. 1860—80 Notizie statistiche sulla Industria mineraria. Roma 1881. 1881—90 Relazione generale sul Servizio Minerario. 1891—1901 Revista del Servizio Minerario.

Vereinigte Staaten. 1850—92 Mineral Resources of the United Staates der Geological Survey. 1893—1901 Mineral-Industry.

An der amerikanischen (californischen) Produktion sind eine ganze Reihe Gruben beteiligt, von denen bis 1896 New Almadén das meiste lieferte, die Bedeutung der einzelnen Gruben wechselt stark im Laufe der Jahre. 1898 lieferte New Almadén 16,3% (1896 über 20%), Napa 22,8% (1896 16,7%), Aetna 11,5%, New Idria 16,7%, Altoona 13,4% der Gesamtproduktion, die anderen weniger. Von 1851—83 war die amerikanische Quecksilberlieferung sogar bedeutender als die spanische, sie ist in den letzten Jahren aber zurückgegangen.

Rußland. Kulibin, Statist. Jahrb. d. Montanindustrie Rußlands. Mineral Industry. Eng. Min. and Journ.

Nikitowka liefert allein die ganze Menge. 1887 begann die Produktion.

Kilogramm.

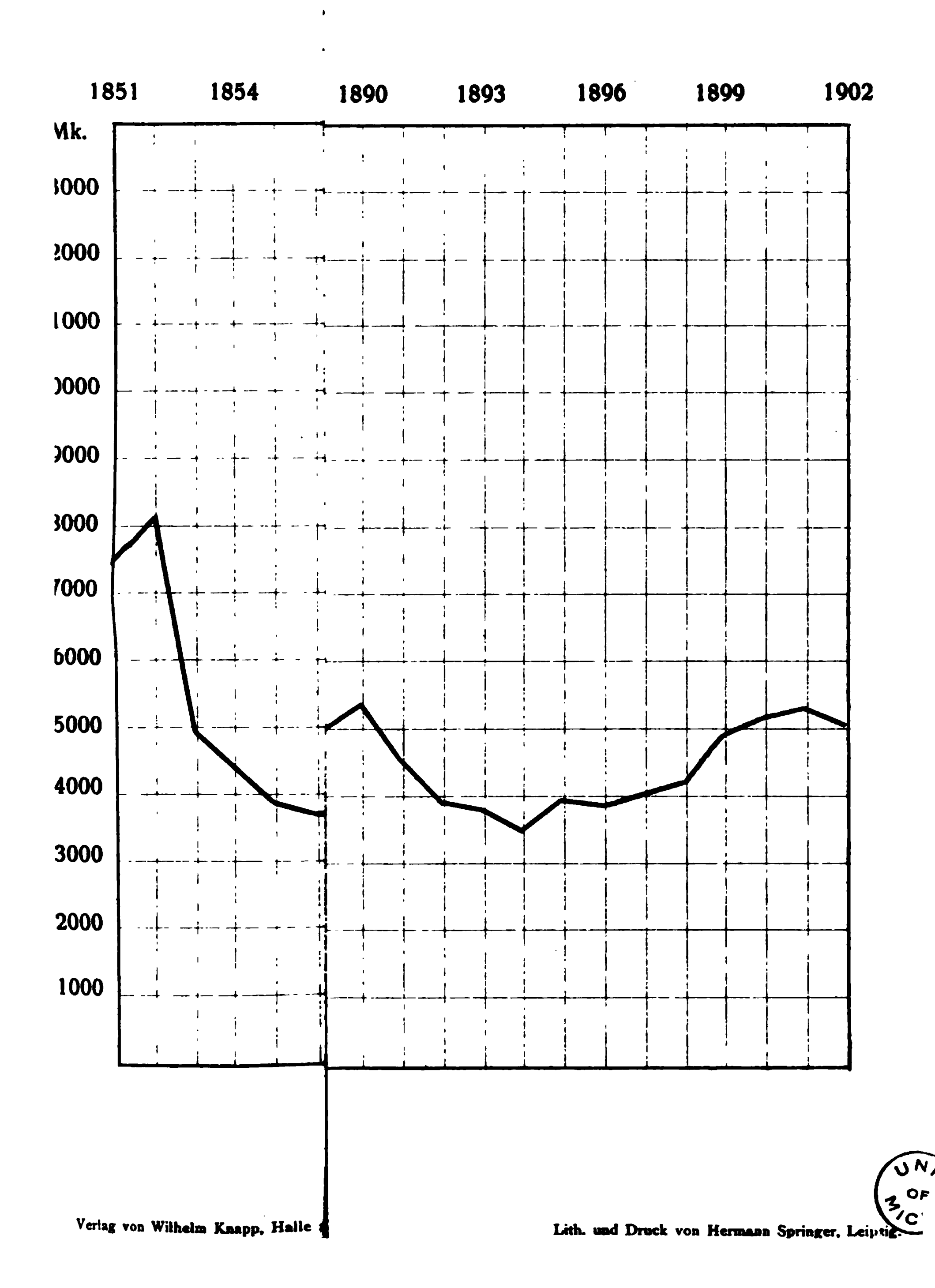
Tonnen

	1860	186	1893	1896	1899	1902

2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200



ım in Mark.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

Mexiko. Nach Mineral Industry. Die geringe Produktion liefern einige Gruben bei San Louis Potosi und die Huitzco-Gruben, letztere seit 1874.

Deutschland. Über die genaue Produktion der Pfälzer Gruben am Anfang des 19 Jahrhunderts ist nichts bekannt. Sie lieferten uns Mitte des 15. Jahrhunderts bis zu 21,5 t, Ende des 18. Jahrhunderts 30—35 t, um 1830 nur noch 15 t. In Deutschland wurde Quecksilber erzeugt: 1864 2,7 t, 1865—70 3,5 t, 1871 bis 1880 0,02 t. Spätere Erzeugung s. Tabelle.

Die Hauptquecksilber-Distrikte lieferten nach G. F. Beckers[1]) Angaben seit Beginn folgende Mengen Quecksilber, welche nachstehend umgerechnet und ergänzt sind:

	Seit	bis 1700 t	1700—1800 t	1800—1850 t	1851—1900 t	Summe t
Almadén	1564	17860	42141	37642	63427	161170
Idria . .	1525	19795	21002	8357	18418	67562
Huanvelica	1571	30424	18756	2608	—	51888
Californien	1850	—	—	268	65195	65463
Summe . . .		68079	81899	48875	147040	346083

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde also dreimal soviel Quecksilber erzeugt wie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Die von 1850—1900 gewonnene Menge beträgt allein $^{3}/_{7}$ der ganzen Produktion von ca. 1550—1900.

Quecksilberproduktion in fünfjährigen Perioden.

	Spanien	Österreich	Ungarn	Verein. Staaten.	Italien	Rußland	Mexiko	Welt Summe
1781—85	2886,6	630	—	—	—	—	—	3516,6
1786—90	3488,6	3227,4	—	—	—	—	—	6716
1791—95	4292,8	3257,6	—	—	—	—	—	7550,4
1796—1800	4519,5	2594,5	—	—	—	—	—	7114
1801—05	3129	1268,6	—	—	—	—	—	4397,6
1806—10	2548,8	955	—	—	—	—	—	3503,8
1811—15	1753,3	1040,9	—	—	—	—	—	2794,2
1816—20	3497,7	846,7	—	—	—	—	—	4344,4
1821—25	3527,2	690,9	2,2	—	—	—	—	4220,3
1826—30	4448,9	755,9	3,4	—	—	—	—	5208,2
1831—35	3774,7	947,6	6,7	—	—	—	—	4729
1836—40	4873,6	796,1	7,9	—	—	—	—	5677,6
1841—45	4596,5	804,5	114	—	—	—	—	5515
1846—50	4434	749,9	200,8	268	—	—	—	5652,7
1851—55	3503	728,2	299,3	4617,5	—	—	—	9148
1856—60	3798,4	1144,2	251,8	3997,6	34	—	—	9226
1861—65	4179,3	1009,3	168,8	7600,1	124	—	—	13081,5
1866—70	5533,1	1428,5	219,2	7119,3	124	—	—	14424,1
1871—75	5931	1878,5	78,6	5862,7	208	—	—	13958,8
1876—80	7128	1935	116,4	12131	582	—	—	21892,4
1881—85	8442	2259	57,8	7783	978	—	—	19519,8
1886—90	9448	2722	45,7	5081,6	1688	688	371,9	19545,2
1891—95	8188	2678	21,8	5048,2	1385	1497,8	1157,2	19976
1896—1900	7296	2633	67,4	5035	1016	2133,5	1524	19724,5

1) Quicksilber-Ore-Deposits. Monogr. XIII. U. S. Geol. Survey.

Weltproduktion an Quecksilber in den einzelnen Jahren 1870—1901.

	t		t		t		t
1870	2831	1878	4238	1886	3747	1894	3960
71	2689	79	4752	87	4049	95	4072
72	2685	80	3771	88	4161	96	4024
73	2311	81	4467	89	4108	97	4337
74	2638	82	4097	90	3961	98	4140
75	3559	83	3973	91	3889	99	3802
76	4354	84	3446	92	4012	1900	3522
77	4580	85	3535	93	3988	01	3437

Die Zahlen zeigen den großen Aufschwung nach dem Jahre 1874, die Produktion bleibt dann von 1876 an bis 1897 ungefähr immer auf gleicher Höhe, die größte Produktion zeigt das Jahr 1879. Seit 1897 sinkt die Erzeugung ständig.

Besonders deutlich zeigt die graphische Darstellung Tafel XI den Einfluß der verschiedenen Länder auf die Produktion. Ausschlaggebend sind auch heute noch Spanien und Nordamerika, obwohl beide, namentlich aber Spanien in den letzten Jahren einen starken Rückgang aufweisen.

Quecksilberpreise pro 1000 kg in Mark.

Einzeljahre 1525—1790. Fünfjährige Durchschnittspreise 1800—1900.

	Idria		Idria		Idria	London	S. Francisco
	ℳ		ℳ		ℳ	ℳ	ℳ
1525	607,2	1801—05	4471	1851—55	5556	5758	7313
1538	851,1	1806—10	6394	1856—60	3679	4000	5668
1556	607,2	1811—15	2227	1861—65	4332	4312	4664
1566	2091,3	1816--20	3759	1866—70	4012	4219	5660
1612	1973,5	1821—25	3400	1871—75	7453	8978	9193
1634	1518,1	1826—30	3244	1876—80	3986	4607	4021
1669	1518,1	1831—35	3645	1881—85	3117	3366	3270
stieg bis	3036,2	1836—40	7001	1886—90	4374	4612	4888
1741	5525,9	1841—45	7280	1891—95	3690	3966	4180
1790	5070,5	1846—50	7692	1896—1900	—	4474	4788

Peter Hitzinger, Quecks.-Bergw. in Idria. 1860. Lipold, Quecks.-Bergw. Idria. 1880. Geolog. Survey. Mineral Industry.

Quecksilberpreise in Idria 1801—1850 pro 1000 kg in Mark.

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1801	4471	1811	—	1821	3706	1831	2873	1841	7259
02	4471	12	—	22	3706	32	2941	42	5559
03	4471	13	—	23	3196	33	3315	43	7548
04	4522	14	—	24	3196	34	3604	44	8007
05	4471	15	2227	25	3196	35	5491	45	8024
1801—05	**4471**	**1811—15**	**2227**	**1821—25**	**3400**	**1831—35**	**3645**	**1841—45**	**7280**
1806	5000	1816	3200	1826	3400	1836	6851	1846	7990
07	6545	17	4233	27	3536	37	6936	47	8024
08	8347	18	4233	28	3468	38	6936	48	7582
09	7684	19	3876	29	2941	39	7021	49	7123
10	—	20	3451	30	2873	40	7259	50	7735
1806—10	**6394**	**1816—20**	**3759**	**1826—30**	**3244**	**1836—40**	**7001**	**1846—50**	**7692**

Quecksilberpreise in Idria, London und San Francisco.
1851—1902 für 1000 kg in Mark.

	Idria	London Span. Qu.	San Francisco calif. Qu.		Idria	London span. Qu.	San Francisco calif. Qu.
1851	7871	7536	7715	1876	4930	5760	5072
52	6596	8137	6723	77	4216	4819	4302
53	4539	4890	7977	78	3808	3949	3793
54	4590	4348	7977	79	3400	4529	3441
55	4182	3876	6173	80	3574	3978	3499
1851—55	**5556**	**5758**	**7313**	**1876—80**	**3986**	**4607**	**4021**
1856	3400	3768	5954	1881	3297	3671	3340
57	3400	3768	4580	82	3201	3449	3277
58	3672	4275	4360	83	2905	3108	3093
59	3604	4130	7274	84	2900	3198	3123
60	4318	4058	6173	85	3281	3401	3516
1856—60	**3679**	**4000**	**5668**	**1881—85**	**3117**	**3366**	**3270**
1861	4777	4058	4853	1886	3701	3755	4085
62	4760	4058	4190	87	4125	4295	4465
63	3757	4058	4850	88	4416	4692	4624
64	4182	4783	4715	89	4619	4957	5269
65	4182	4601	4715	90	5008	5362	5995
1861—65	**4332**	**4312**	**4664**	**1886—90**	**4374**	**4612**	**4888**
1866	4097	4311	5816	1891	4127	4642	4990
67	3893	4000	5291	92	3602	3884	4773
68	3740	3957	5291	93	3548	3768	3746
69	3740	3957	5291	94	3461	3551	3530
70	4590	4870	6613	95	3713	3986	3863
1866—70	**4012**	**4219**	**5660**	**1891—95**	**3690**	**3966**	**4180**
1871	6137	6087	7274	1896	3465	3964	3939
72	5916	6667	7606	97	3807	4058	4380
73	7650	9276	9259	98		4215	4640
74	10863	13044	12125	99		4931	5245
75	6698	9818	9700	1900		5142	5735
1871—75	**7453**	**8978**	**9193**	**1896—1900**		**4474**	**4788**
				1901		5249	5447
				1902	5152	5074	

Die Idriapreise gelten für österreichisches Quecksilber an der Grube. London bedeutet Börsenpreise für spanisches, San Francisco für californisches. Den höchsten Stand erreichte der Preis 1874 mit 13044 ℳ (London). Die Preisschwankungen sind reines Börsengeschäft. Bis 1850 monopolisierte das Haus Rothschild, London, den ganzen Quecksilbermarkt, erhielt dann aber empfindliche Konkurrenz durch Californien. Auffällig ist, daß nach Ablauf des Vertrages zwischen Rothschild und der spanischen Regierung im Jahre 1901, der Quecksilberpreis während des ganzen Jahres 1902 sich fast gar nicht geändert hat. Tafel XII zeigt die Preisveränderungen von 1851—1902.

Zink.

Geschichtliches.

Die Gewinnung des Zinkes im Großen nahm in Europa erst mit Beginn des vorigen Jahrhunderts ihren Anfang. Ehe man jedoch metallisches Zink herzustellen gelernt hatte, fand ein Zinkerz, der Galmei, sehr ausgedehnte Verwendung zu metallurgischen Zwecken, nämlich zur Gewinnung der Kupfer-Zinklegierung, dem **Messing**. Wir müssen deshalb zunächst die Entwickelung dieses Zweiges der metallurgischen Technik betrachten. Die Messingbereitung läßt sich bis in das Altertum, bis mehrere Jahrhunderte vor unsere Zeitrechnung zurück verfolgen.[1] Die Alten benutzten den Galmei, um das Kupfer in ein helleres, gelbes, leichter bearbeitbares Metallgemisch zu verwandeln, welches gegenüber Bronze und Kupfer manche Vorteile aufwies. Die Herstellung der Messinglegierung ist zweifellos jünger wie die der Bronze (vergl. Kupfer), die Erfindung dieser Legierung dürfte auf den griechischen oder kleinasiatischen Inseln gemacht worden sein, vielleicht auf Cypern, wo, wie wir durch Posidonius wissen, Kupfer- und Galmeierze zusammen vorkamen. Die Griechen bezeichneten die Legierung mit *ὀρείχαλκος*, die Römer mit Oreichalcum (Strabo) oder Aurichalcum (Plinius), je nachdem man das dem Wort Chalcos (Kupfer, Bronze) vorgesetzte Wort von *ὄρος* (Berg) oder aurum (Gold) ableitete.

Die älteste mir bekannte Nachricht, welche sich bestimmt auf die Messinglegierung bezieht, ist eine Stelle in einer Hymne an Venus (VI. 9), die dem Homer zugeschrieben wird: *ἐν δὲ τρητοῖσι λοβοῖσιν ἄνθεμ' ὀρειχάλκου χρυσοῖό τε τιμήεντος.* Wenn hier die Horen der Aphrodite Blumen aus goldenem d. h. goldfarbigem Oreichalcum in die Ohrläppchen stecken, so handelt es sich offenbar um eine zierliche Arbeit eines Künstlers, die schon ihrer Farbe nach keine Bronze sein konnte. Diese Stelle bei Homer, ebenso eine Bemerkung bei Hesiod (Scut. Herc. 122): „*κνημῖδας ὀρειχάλκοιο φαεινοῦ*“ und eine Angabe von Plato (Kritias 119) „*ἐν στήλῃ ὀρειχαλκίνῃ*“ zeigen, daß in den ältesten Zeiten Messing nicht etwa an Stelle des härteren Kupfers und der Bronze zu Angriffswaffen und Werkzeugen benutzt wurde, sondern daß es hauptsächlich zu Verzierungen und Schmuckgegenständen, häufig jedenfalls in der Form von Blech diente, wozu es sich seiner leichten Bearbeitbarkeit und Farbe wegen besonders

1) Neumann, Messing. Z. f. angew. Chem. 1902 Nr. 21 u. 47.

gut eignete. Auch bei den eben von Hesiod erwähnten Beinschienen ist an getriebenes Blech oder nur an aufgelegte Verzierungen aus Messing zu denken. Plinius führt an, daß auf Cypern Messing zu sehr feinen Blättern ausgeschlagen wurde; diese wurden mit Ochsengalle gefärbt und zu Kränzen für Schauspieler (als Imitation für Goldkränze) benutzt. Durch Aristoteles (Mir. ausc. 49) erfahren wir eine andere Art der Messingverwendung: *ἐν τοῖς Δαρείου ποτηρίοις βατιακὰς εἶναί τινας καὶ πλείους, ἃς εἰ μὴ τῇ ὀσμῇ ἄλλως οὐκ ἦν διαγνῶναι πότερόν εἰσι χαλκαῖ ἢ χρυσαῖ.* Darius besaß also unter seinen Bechern eine Anzahl Messingbecher, die von Goldbechern kaum zu unterscheiden waren. Diese Goldähnlichkeit des Messings wurde schon im alten Rom, wie wir aus einer Stelle bei Cicero schließen dürfen, zu beabsichtigten Betrügereien benutzt. Interessant ist noch eine andere von Plinius (L. 37 c. 9 oder N. 42) mitgeteilte Verwendungsart des Messings als unechtes Blattgold beim Fassen von Steinen. Bei Besprechung der Chrysolithen sagt er: Funda includuntur perspicuae ceteris, subjicitur aurichalcum, d. h. die besten wasserklaren Steine faßt man à jour, die minderwertigen hinterlegt man mit unechtem Blattgold; genau so wie auch heute noch unechte Steine für billige Schmucksachen mit Blattmetall hinterlegt werden.

Unter Augustus kamen in Rom Messinglegierungen (mit Zinkgehalten von 10—27 %) für Münzzwecke in Verwendung. Die altgriechischen und sonstige Münzen des Altertums bestehen allgemein aus Kupfer, dem der Münztechnik wegen Zusätze von Zinn gemacht wurden. Die Münzen in Rom[1]) zur Zeit der Republik und um Cäsars Tod sind Bronzemünzen mit 5—8 % Zinn, sie enthalten daneben 16—29½ % Blei, eine Verschlechterung, die spezifisch römisch ist. Erst Augustus verordnet, daß Sesterz und Dupondius aus Messing, As und kleinere Münzsorten aus Kupfer geschlagen werden sollen. Von dieser Zeit ab treten Messingmünzen auf. Plinius (L. 34 c. 2 oder N. II) teilt mit, daß man die Münzen aus „aes cordubense" geschlagen habe et aurichalci bonitatem imitatur in sestertiis dupondariisque.

Das Wort aes, welches in der Regel Kupfer oder auch Bronze bedeutet, wird auch für Messing gebraucht, da man das Messing ja nur als gefärbte Kupfersorte ansah. Plinius sagt: aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam. Die Cadmia ist unser Galmei, also

2) Mommsen, Röm. Münzgeschichte.

gar kein Kupfererz. Dieser Irrtum des Plinius, den Galmei für einen lapis aerosus, d. h. ein Kupfererz anzusehen, ist jedenfalls dadurch entstanden, daß man Galmei bei der Kupferschmelzerei verwendete, um ein geschmeidiges Metall zu bekommen, welches außerdem die beliebte gelbe Farbe besaß. An anderen Stellen macht er übrigens selbst einen Unterschied zwischen beiden Erzsorten. Vom aes, d. h. in diesem Falle Kupfer, sagt er nämlich gleich nachher: fit ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio. Unter chalcites, *χαλκίτης*, *χαλκῖτις λίθος* haben wir zum Unterschied von *λίθος πυρίτης* (Dioscorides), der ebenfalls ein (armes) Kupfererz vorstellt, das Buntkupfererz oder den reineren Kupferglanz zu verstehen. Ferner (L. 34. c. 12 oder N. 28 und 29): Chalcitin vocant lapidem, ex quo ipsum aes coquitur. Distat a cadmia, quod illa super terram ex subdialibus petris caeditur, haec ex obrutis. Plinius meldet weiter (L. 34. c. 2, N. II), daß das aurichalcum längere Zeit für die beste Kupfersorte gehalten wurde.

In Bezug auf die Herstellung des Messings gibt uns die älteste, dabei sehr genaue Beschreibung Aristoteles (Mirabil. auscultat. 62, S. 835) im vierten Jahrhundert v. Chr.: „*φασὶ τὸν Μοσσύνοικον χαλκὸν λαμπρότατον καὶ λευκότατον εἶναι, οὐ παραμιγνυμένου αὐτῷ κασσιτέρου, ἀλλὰ γῆς τινὸς αὐτοῦ γιγνομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ.*“ Hier wird ausdrücklich auf den Unterschied zwischen Bronze und Messing hingewiesen und betont, daß das Metall der Mossynöken keine Kupfer-Zinnlegierung war, da dem Kupfer kein Zinn, sondern eine unbekannte Erde (die natürlich nur ein Zinkerz sein kann) beigemischt wurde.

Über die Natur des für die Messinggewinnung nötigen Zinkerzes wußten die Alten nichts. Aristoteles bezeichnet das Zinkerz mit *γῆς τινὸς αὐτοῦ γιγνομένης*, also: eine dort vorkommende Erde; ebenso Strabo: *μετὰ γῆς τινος*. Plinius und die späteren Schriftsteller bezeichnen es mit Cadmia oder Cadmea terra, wobei das natürliche und ein künstliches Produkt unterschieden werden. Plinius sagt z. B. ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rurus in fornacibus existit. In den Öfen, in denen Messing gemacht wird, bildet sich das Erz, was er Cadmia nennt, von neuem, d. h. es setzen sich von dem verbrennenden Zink an der Gicht sogen. Zinkschwämme, zinkischer Ofenbruch, an. Die gleiche Bezeichnung von Erz und Hüttenprodukt war offenbar veranlaßt durch die gleiche Wirkung, welche beide auf das Kupfer ausübten. Genaueres über die Gewinnung der künstlichen Cadmia, über die Öfen zum Schmelzen

usw. wissen wir durch Galenus, welcher auf Cypern diese Einrichtungen besichtigte.

Weitere Nachrichten über Messing finden wir bei Festus (ca. 400 n. Chr.): Aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur quod in montuosis locis invenitur. Mons enim graeco ὄρος appellatur. Er nennt weiter ausdrücklich die cadmia terra, quae aes conjicitur ut fiat orichalcum (Cornucopiae). Eine ganze Menge Notizen über Messing liefern eine Anzahl Bischöfe, so Ambrosius, Bischof von Mailand im 4. Jahrhundert, Primasius, Bischof von Adrumet in Afrika im 6. Jahrhundert, Isidor, Bischof von Sevilla im 7. Jahrhundert. Letzterer hat wahrscheinlich von seinem Vorgänger abgeschrieben. Der Alexandriner Zosimus (Anfang des 5. Jahrhunderts) bezeichnet den Zusatz zum Kupfer als „Tutia"[1]), ebenso Geber (8. Jahrhundert) und Avicenna 11. Jahrhundert). Bei den arabischen Schriftstellern soll „climia" dasselbe bedeuten wie „tutia"; aus climia soll dann calimia, lapis calaminaris und schließlich das deutsche Wort „Galmei" geworden sein. Der Mönch Roger (Theophilus) beschrieb Anfang des 11. Jahrhunderts ebenfalls die Messingbereitung. Albertus Magnus (13. Jahrhundert) unterscheidet wieder zwischen Natur- und Kunstprodukt des zuzusetzenden Zinkmaterials, das Naturprodukt nennt er „calaminaris", das beim Rösten zinkhaltiger Erze erhaltene Sublimat „tuthia". Georg Agricola (Mitte des 16. Jahrhunderts) hält Messing für eine Mischung, die aus Kupfer und einer Erde bestehe: Mista fieri ex terra et metallo, comprobat orichalcum, quod ex aere et cadmia fossili fit (De ortu et caus. subt.). Ferner: Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt (De natur. fossil.). Die Cadmia fossilis ist natürlich der gewöhnliche Galmei, die Cadmia fornacum der zinkische Ofenbruch.

Lazarus Ercker hat in seiner „Aula subterranea" 1574 ein besonderes Kapitel „Wie man das Kupfer zu Messing machet". Es heißt dort: „Zu dem Messingbrennen / wie es zu Kauffungen im Land zu Hessen / dessgleichen vor der Stadt Gosslar / und zu Ilsenburg am Harz gehalten wird / braucht man Gosslarischen Galmei / den man auss den Schmelzöfen allda samlet / da er sich im schmeltzen vom Bleyertz in zehen oder zwölff Schichten Handdick anlegt / an andern

1) Die Bezeichnung Tutia für Zinkoxyd findet sich heute noch in alten Apotheken.

Orten aber / den Berg Galmey / wie er zu Ach (= Aachen) / auch in der Grafschafft Tyrol / und sonst anderstwo bricht / derselb ist gelb und graw / und wird den Kupffern / dass er die gelbfärbig und zu Messing macht / zugesätzt / der Gosslarische Galmey aber muß vorhin geröstet oder gebrannt werden". Der Galmei wurde mit der doppelten Menge „klein geredener Kohlenlesch" etwas Salz und Wasser angemacht. Die Schmelzung geschah im Ofen mit acht kleinen Tiegeln, die heiß gemacht wurden und in die dann ca. 8 Pfund Galmei und 1 Pfund kleingebrochenes Kupfer eingesetzt wurden.

Matthesius teilt (in seiner Sarepta 1578) mit, daß man „die Kupfferwerck mit galmey vermenget, vnd mit glaſspulver bestrewet, damit der galmey nicht sobald verrauche und die messing eine höhere farbe bekommen. — Den messing macht man auſs kupffer, dem man galmey zusetzet, also das allemal aus 4 centner kupffer 5 centner messing werden, zumal wenn man galmey hat, der bey Aach bricht. Eisenlanischer, der rot und weiss ist, tregt nicht so vil zu".

Die Anschauungen über die wahre Natur des Messings klären sich erst, nachdem Glauber 1657 in „Teutschlands Wohlfahrth" bestimmt nachgewiesen hatte, daß Galmei ein Zinkmineral sei. 1700 erläutert Kunkel in den „principiis chymicis", daß Messing eine Legierung sei. Er sagt im „Laboratorium": „Ich habe auch vor diesem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei seinen merkurialischen (metallischen) Teil in das Kupfer fahren ließe, und es zu Messing machte. Denn du wirst ja nimmer glauben, daß es als ein sal das Kupfer tingire; als eine terra kann es auch nicht hineingehen, maßen sonst das Kupfer sehr ungeschmeidig werden, auch nicht färben würde".

Auch Stahl (Gedanken und Bedenken vom Schwefel 1718) erklärt, „daß der Galmei freilich in der trocknen irdischen Form, wie er aus den Goslarischen Öfen gebrochen wird, nicht in das Kupfer gehe, sondern eine metallische Gestalt gewinnen müsse". 1742 zeigte Anton van Swab und 1746 Marggraf, welche beide unabhängig voneinander Zinkmetall aus Galmei durch Reduktion in geschlossenen Gefäßen gewonnen hatten, daß Messing ebenso mit metallischem Zink, wie mit Galmei gemacht werden könne. Sehr merkwürdig ist nun, daß man die alte Darstellungsweise mit Galmei bis Mitte vorigen Jahrhunderts beibehalten hat, trotzdem seit Anfang des Jahrhunderts Zink hüttenmännisch in ausreichenden Mengen gewonnen wurde. Die Verwendung des Zinkmetalls im Großen zur Messingbereitung begann

erst um 1820. Auch heute noch ist die Messingschmelzerei ein äußerst einfacher technischer Prozeß, welcher noch genau so wie früher in kleinen Tiegeln, nur jetzt ausschließlich mit Zinkmetall ausgeführt wird.

Eine eigentliche Messingindustrie gab es in Mitteleuropa seit circa 1400, wenigstens blühte sie zu dieser Zeit bereits in Frankreich. Französische protestantische Emigranten kamen 1450[1]) (nach anderer Angabe 1425) in die Gegend von Aachen und gründeten Messingfabriken in Stolberg bei Aachen, die noch heute bestehen. Ebenso erhielt Aachen selbst durch die Franzosen Daniel von der Chamen und 1465 durch Amya, Vater und Sohn, die Messingfabrikation. Die Aachener Messingfabrikanten bekamen schon 1505 eine Zunftordnung. Die Blütezeit der Stolberger Messingwerke fällt in die Jahre 1783—1788, wo 130—140 Schmelzöfen in Betrieb standen.

Um Mitte des 16. Jahrhunderts bestand auch in Nürnberg bereits eine Messingindustrie, denn 1550 kommt Erasmus Ebener von dort und richtet in Goslar, Ilsenburg und Harzburg ein Verfahren ein, um im großen aus Kupfer und Ofenbruch Messing herzustellen. 1540 hatte Biringuccio die Messingfabrikation in Mailand gesehen.

In England errichtete Mitte des 17. Jahrhunderts ein Deutscher, Namens Demetrius, in Surrey eine Hütte zur Darstellung des Messings aus Galmei, die er mit Erfolg betrieb, nationale Eifersucht ruinierte ihn aber und vertrieb ihn von seiner Anlage. Messinghütten wurden dann 1702 zu Bristol und 1720 in Staffordshire errichtet. Aus metallischem Zink wurde Messing technisch erst 1781 in England durch Jacob Emerson dargestellt. Anstatt der Messingschmelzerei in den kleinen Tiegeln hatten 1728 die Engländer Lund und Hawksbee die Verwendung eines Flammofens beabsichtigt, versucht wurde diese Änderung aber erst 1825 von Rosthorn zu Oed in Unterösterreich. Die Versuche wurden bald wieder aufgegeben.

Den Alten gelang es nicht, aus Zinkerzen Zink zu gewinnen, da ihnen die nötigen Kondensationseinrichtungen fehlten. Daß das Zink reduziert wurde, zeigt die Messinggewinnung und die absichtliche Herstellung von Zinkoxyd (Pompholyx und Ofenbruch). Auch Zinkblende kannten die Alten, sie lieferte ihnen in Laurion in den Blei-Silberöfen beim Verhütten die „cadmia". Dioscorides gibt nun an, einen glänzenden Körper bei der Reduktion von Galmei mit Kohle bekommen zu haben; es ist jedoch zweifelhaft, ob er Zink in

1) Hocker, Großindustrie Rheinl. und Westf. 1867. 173.

Händen hatte. Sehr merkwürdig ist deshalb folgende Stelle bei Strabo (XIII. 610), die bisher noch nicht ganz aufgeklärt war: *ἔστι δὲ λίθος περὶ, τὰ Ἄνδειρα, ὃς καιόμενος σίδηρος γίνεται· εἶτα μετὰ γῆς τινος καμινευθεὺς ἀποστάζει, ψευδάργυρον, ἣ προς λαβοῦσα χαλκὸν τὸ καλούμενον γίνεται κρᾶμα, ὃ τινες ὀρείχαλκον καλοῦσι. γίνεται δὲ ψευδάργυρος καὶ περὶ τὸν Τμῶλον.* Bei Andeira finde sich ein Erz, welches beim Verhütten zu Eisen werde, aus dem aber beim Verschmelzen mit einer besonderen Erde Pseudargyros (unechtes Silber oder wenigstens ein silberähnliches Metall) abtropfe; dieses gebe mit Kupfer die mit *ὀρείχαλκος* bezeichnete Legierung. Pseudargyros gebe es auch in der Gegend des Tmolus. Dies Metall Pseudargyros wird meist mit Zink übersetzt.[1]) Wenn dies Metall mit Kupfer Messing gab, so konnte es allerdings nur Zink sein, da aber Kondensationseinrichtungen zur Verdichtung der Zinkdämpfe aus dem Altertume nicht bekannt sind, so ist der Beweis schwierig zu erbringen, wie das Zink gewonnen worden sein soll. Über diese Schwierigkeit helfen uns vielleicht einige Angaben von Agricola (De re metallica 1546) über die erste technische Gewinnung von Zink in hüttenmännischem Betriebe, welche auf der nächsten Seite erwähnt sind.

Außer dem Galmei kannten die Alten auch die Zinkblende, denn diese kam in Laurion mit dem Bleierz vor und lieferte das Material für die in den Silberschmelzöfen entstehende Cadmia. Basilius Valentinus erwähnt die Blende im „letzten Testament.“ Agricola meint, Blende sei galena inanis, ein unnützes Bleierz, daher auch der Name: fausse galene. Daß sie ein Zinkerz sei, zeigte Brandt zuerst 1735.

Das Wort Zink kommt zuerst bei Basilius Valentinus (15. Jahrh.) im „Currus triumphalis Antimonii“ vor, wo er sagt: „es wird auch ohne die gewissen Metalle ein Mineral geboren aus den tribus principiis (Salz, Schwefel, Quecksilber) als Vitriol oder anderes mehr, als Cobolt, Zincken, Marchasit oder Wismut“; im „letzten Testament“: „die Mineralia aber begreifen in sich, oder unter sich, alle Ertz, Metallen, Mineralien, Markasiten, Kalk, Zincken, allerlei Kieß, Wismut und Stein, sie seyen edel oder unedel.“ Das Wort „der Zincken“ ist jedenfalls von dem zackigen Aussehen, nicht des Metalles, sondern der Erze oder des zerschlagenen Ofenbruches gewählt. Bestimmt beschreibt erst Paracelsus im Anfang des 16. Jahrhunderts das Zink in dem „Tractat von den Mineralien“: „Also ist

1) Frantz, Hofmann, Reyer, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1881—83.

noch ein Metall als der Zincken; derselbig ist unbekanndt in der Gemeine und ist dermaßen ein Metall einer sonderlichen Art; — aber keine Malleabilität hat er (läßt sich nicht hämmern) — und seine Farbe ist unterschiedlich von andern Farben;" an einer andern Stelle erklärt er: „der Zinck, welcher ein Metall ist, und doch keins, — seind Basthart der Metallen, daß ist, etwas ihnen gleich" (ein Halbmetall). Agricola und andere kannten Zink wohl, bezeichnen mit dem Namen aber meist das Erz. Agricola übersetzt im Wörterverzeichnis zu „De re metallica" 1545: Cadmia metallica = Kobelt; an anderer Stelle nennt er Zink „Conterfey": „Liquor candidus primo e fornace defluens, cum Goselariae excoquitur pyrites, Kobelt, quem parietes fornacis exsudant, conterfe" oder im 9. Buche „Vom Bergkwerck" 1557: „Wañ aber kiss [geschmeltzet wirt] so fleusst herab ert mal aus dem schmeltzofen / wie zu Gosslar ist zu sähē / in den tiegel ein kobelt / dem sylber zu wider ūn schädlich / derhalben . . . wirt es heraus gossen / —; diser safft / das ist cōterfey / schwitzet auch auss dē wändē des schmelzofen." Conterfey bedeutet ein Metall, zur Nachbildung von Gold dienlich. Im „Bermannus" und in „De natura fossilium" gedenkt Agricola ebenfalls des Zinkes. An letzterem Orte sagt er nach Besprechung des Galmei (cadmia): „Cum hac cadmia et pyrite cognationem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum vocant." Das Wort Zuicum ist offenbar ein Druckfehler, denn im „Bermannus" steht richtig Zincum. Die von Agricola gebrauchte Bezeichnung Conterfey für das Zinkmetall findet sich auch bei anderen Schriftstellern, so z. B. bei Matthesius (Sarepta 1578 5. Predigt) und Chr. Berwardus (Interpres Phrasologiae Metallurgiae). Letzterer sagt: „Zinck. oder Contrafaict. Ist ein Metall weißlich als Zinn, doch härter und Spreu (spröde), so sich im Schmeltzen der Ertze (nämlich der Rammelsberger) an die Vorwand setzet und daselbst gefangen wird." Matthesius gibt an: „In Freiberg giebt es weißen und rothen Zink" und meint damit jedenfalls das Erz.

Fabricius (1565) erklärt, daß das, was die Bergleute cincum nennen, stibium (Antimon) sei. Libavius hatte 1596 aus Holland ein Stück Metall „Calaëm" erhalten, welches sicher Zink war; er beschreibt genau die Verbrennung und Oxydation des Zinkes, wobei sich pompholyx (Zinkoxyd) bilde. Er hielt das Metall für Silber, welches jedoch wegen arsenikalischer und merkurialischer Beimengungen nicht leicht zu isolieren sei. (Dieses Zink stammte jedenfalls aus Indien, wie nachher gezeigt wird.) Glauber weist dann in „Teutschlands Wohlfarth" 1657 bestimmt nach, daß Galmei ein

Zinkmineral sei; ebenso **Homberg** 1695. Erst im Jahre 1742 war es **van Swab** und unabhängig davon **Marggraf** 1746 gelungen aus Galmei das Metall zu reduzieren. In seiner „Mineralogia metallurgica" (1770) teilt **Joh. Joach. Lange** über das Zink folgendes mit: „Zink, Spiauter, Conterfait ist ein dem Zinn von Ansehen gleiches ins Bläuliche spielende Halbmetall usw." „Zink kommt aus Ostindien, Engelland und Goslar, und wird am letzten Orte bey Schmelzen der Erze mit erhalten, ohne daß man eine eigentliche Zinkmineram gewußt, noch viel weniger denselben gediegen fände." „Wegen seiner Verbrennlichkeit wird der Zink auch selbst in der Schmelzhütte selten in metallischer Gestalt gefunden."

Bereits im 14. Jahrhundert soll in Kärnten Zinkvitriol gesotten worden sein; im 15. Jahrhundert gedenkt **Basilius Valentinus** des weißen Vitriols in seinem Testament (1. Buch): „Man sehe die ▽ (Wasser) zu Goßlar an, wie einen schönen weißen und rothen Vitriol findet man daselbst." Die Kunst zu sieden wurde im 16. Jahrhundert neu entdeckt. Das Zinksulfat wurde damals als weißes Vitriol oder (**Agricola**) Erzalaun oder auch Galizenstein bezeichnet. Am Harz wurde Zinkvitriol durch Auslaugen der gerösteten Erze erhalten.

Weder bei den **Schliemann**schen Ausgrabungen in Kleinasien, noch in Pompeji, wurden Gegenstände aus Zink gefunden, dagegen hat man unter einer Anzahl vorgeschichtlicher Metallgegenstände aus der reichen Fundstätte zu Tordosch in Siebenbürgen, wo eine altdakische Niederlassung bestanden hatte, unter den Bronzen ein Stück eines Idols, eines rohen Brustbildnisses, gefunden, welches aus bleihaltigem Zink (87,5 % Zink, 11,4 % Blei nach **Helm**) bestand.

Über die erste technische Zinkgewinnung erfahren wir außer durch jene Mitteilungen **Agricolas** über die Zinkbildung in den Öfen zu Goslar näheres noch durch **Löhneys** 1617 im „Bericht vom Bergwerk": „Wann die Schmeltzer im Schmeltzen seyn, so sammlet sich in der Vorwand unten am Ofen in den Klüfften, da es nicht ausgestrichen worden, zwischen den Schiefferstein, eine Metall, welche von ihnen Zinck oder Conterfeht genennet wird, und so sie an die Vorwand klopffen, so fleust dieselbe Metall heraus in einen Trog, den sie untersetzen, dieselbe Metall ist weiß gleich einem Ziehn, doch härter und ungeschmeidiger und klinget als ein Glöcklein. Solches Conterfeht könnte auch viel gemacht werden, wo man Fleiss brauchte." „Von diesem Metall kann nichts für sich allein gemacht werden, dann es so ungeschmeidig ist, wie ein geschmeltzter Wismuth". „Die Alchimisten haben eine große Nachfrage nach diesem Zinck", weil

sie es für die Metallveredelung wertvoll hielten; deshalb hatte auch Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg den Verkauf des Zinkes vom Harze Ende des 16. Jahrhunderts verboten. Um diese Zeit jedoch wurde von Indien (oder China) Zinkmetall nach Europa eingeführt. 1620 nahmen die Holländer den Portugiesen ein Schiff weg[1]), dessen Ladung an Metall als „Speautre" verkauft wurde. Robert Boyle erwähnt 1673 ebenfalls indisches Zink. Wann das Zink zuerst nach Europa gekommen ist, weiß man nicht; in den ältesten Ladungsverzeichnissen niederländischer Schiffe wird es als „Indisches Zinn" bezeichnet. Die größte Menge des bis zum Anfange des 19. Jahrhunderts in Europa verbrauchten Zinkes stammte ohne Zweifel aus Ostindien. Die Niederländische Handlungsgesellschaft hat 1775—79 allein 471,5 t verkaufen lassen, 1780 verkaufte die Kammer von Rotterdam 14 t. In Amsterdam war der gewöhnliche Preis 578—612 ℳ pro Tonne, 1781 544 ℳ, 1788 578 ℳ. In Kopenhagen verkaufte die Dänische Gesellschaft 1781 77 t Zink.

Die Ladung des den Portugiesen 1620 weggenommenen Schiffes wurde als „Speautre" verkauft. Dieses Wort erscheint später in verschiedener Form: Spiauter, Speauter, Spelter. Boyle macht 1673 bei Erwähnung des indischen Zinkes „Speltrum" daraus. Das Wort ist jedenfalls indischen Ursprungs, es findet sich auch heute noch in der englischen Sprache als „Spelter" zur Bezeichnung des Zinkes, ebenso bezeichnen alte Metallarbeiter der Aachener Gegend das Zink als „Spialter". Ferner findet sich Anfang vorigen Jahrhunderts und vorher häufig der Name „Tutenag", der in den verschiedenen Sprachen als Toutenague, Tutanego, Tutenaga wiederkehrt als Bezeichnung des Zinkes. Dieses Wort ist jedenfalls verwandt mit „Tutia", der Bezeichnung für Zinkoxyd, bezw. für Galmei. Außerdem kommt noch das Wort Calaem vor (welches jedoch nichts mit calaminaris, Galmei, zu tun hat). Auch letztere Bezeichnungen sind wohl indischen oder arabischen Ursprungs.

Bevor Paracelsus (Anfang des 16. Jahrh.) bei uns das Zink als besonderes Metall beschrieben hatte, war schon lange den Orientalen dieses Metall bekannt. In einem arabischen Werke „Die Wunder der Natur" von Kazwini[2]) (dem Plinius des Morgenlandes, welcher 630 starb) findet sich angegeben, daß man in China

1) Beckmann, Gesch. d. Erfindungen 1791.

2) Chrestomathie arabe v. Sacy T. III, p. 439. Schweiggers J. f. Phys. u. Chemie 31, 357.

Zink kenne und dasselbe dehnbar zu machen verstehe. Man reinige dasselbe durch Schmelzen mit Salpeter und hämmere es dann so lange, bis Wasser darauf zische wie auf heißem Eisen. Man schlug kleine Münzen daraus. Es wurde aus Tutia dargestellt und hieß im Arabischen Roûh-tutia (Tutiageist). Im Persischen hieß es „Kartsini" (chinesisches Eisen). Nach Kazwini bereitet man daraus Spiegel, welche für Augenkranke heilsam sein sollen, wenn sie im Dunkeln hineinschauen. (Den Grund zur Sage lieferte wohl die bekannte Heilkraft der Zinkpräparate für Augenleiden.)

Wie Bergmann angibt, soll ein Engländer die Herstellungsweise in Indien oder China ausgekundschaftet und das Verfahren „per descensum" zu destillieren nach England gebracht haben. Jedenfalls fand um 1730 in England die Herstellung des Zinkes im Großen durch Isaac Lawson statt.[1]) 1739 nahm John Champion ein Patent auf die Destillation per descensum und errichtete 1743 die Hütte bei Bristol; er soll jährlich 200 t Zink hier gemacht haben. 1777 begann James Emerson zu Henham bei Bristol mit der Fabrikation, die Methode bestand in einer Destillation in Wasser. In Schweden stellte Anton van Swab Zink aus den Erzen von Westerwick in Dalekarlien her, eine in Aussicht genommene größere Anlage unterblieb. Unabhängig davon machte 1746 Marggraf die Tatsache bekannt, daß Zink aus Galmei durch Reduktion in geschlossenen Gefäßen erhalten werden könne.

1758 nahm Champion in England ein Patent zur Gewinnung von Zink aus Zinkblende durch Röstung; Watson hat 1766 diesen Prozeß auf den Hütten zu Bristol gesehen. Auf dem Kontinent wurde der erste Versuch, Blende zu verhütten, auf der Lydoniahütte in Schlesien gemacht. Der Versuch ergab zwar gute Resultate, man scheint die Verhüttung aber nicht lange fortgesetzt zu haben, denn Karsten[2]) meldet 1830, daß die Zinkhütte zu Klosters in Graubünden die einzige Hütte noch sei, welche Blende verarbeite, sie lieferte ein paar hundert Zentner jährlich. Auch andere Hütten haben offenbar vorher die Verarbeitung der Blende versucht, denn er sagt: „Die Benutzung der Blende auf Zink hat keinen Fortgang gehabt". Petitgand und Ronna teilen mit, daß die Blendeverhüttung bereits 1817—20 in Davos (Schweiz) durch Landammann Hitz von Clauster durchgeführt worden sei. Im Rheinlande be-

1) Pryce, Mineral. Cornubiensis 1753.
2) Karsten, System d. Metallurgie 1830.

gann die Blendeverhüttung 1836 auf der Heinrichshütte in Stolberg bei Aachen. Die Hütten bei Mülheim a. Ruhr sollen zuerst in Deutschland ganz auf Blende gegangen sein. 1842 begann man zu Achenrain in Tirol Blende in belgischen Öfen zu verhütten. Durch die Möglichkeit, Blende zu verhütten, nahm die ganze Zinkindustrie einen gewaltigen Aufschwung.

Die Methoden, auf welchen die moderne Zinkschmelzerei beruht, wurde zuerst 1798 in Schlesien in die Praxis übertragen. Unabhängig hiervon entwickelte sich in Belgien vom Jahre 1805 ab ein ähnlicher Prozeß; beide Verfahren, das schlesische und belgische, sind mit einigen Modifikationen noch heute im Gebrauch und sind, mit Einschluß einer Kombination beider, fast die einzigen Verfahren, nach welchen heute Zink gewonnen wird. Der Gang der Entwickelung wird später in den einzelnen Ländern verfolgt werden.

Zu erwähnen ist noch, daß 1805 Hobson & Sylvester zu Sheffield die Entdeckung machten, daß Zink sich verwalzen lasse, wenn es auf 100—150° erwärmt sei. Diese Entdeckung hat wesentlich zur Hebung der ganzen Zinkindustrie beigetragen. 1826 setzte der Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes einen Preis aus für die Massenanwendung des Zinkes; infolge davon zeigte 1833 Krieger die Verwendbarkeit des Zinkes für alle Arten Hohlguß.

Vorkommen der Zinkerze.

Die für die Verhüttung wichtigsten Zinkerze sind die Zinkblende, der Galmei und das Kieselzinkerz. Das Hauptmaterial für die Zinkgewinnung bildet die Zinkblende, sie besteht aus Schwefelzink, ZnS, enthält meist Beimischungen anderer Sulfide und hat einen Zinkgehalt bis zu 67% (daneben 1—18% Eisen und bis 3% Kadmium). Sie findet sich in vielen Ländern, so in Deutschland am Harz, im Erzgebirge, Schlesien, Westfalen, Rheinland, Hessen-Nassau und Baden; in Österreich (Kärnten, Ungarn, Tirol, Böhmen), Italien (Sardinien, Lombardei), Belgien, England, Frankreich, Spanien, Schweden, Rußland, Griechenland, Algier, Australien, Vereinigten Staaten. Die Blende ist häufig von Quarz oder Kalkspat begleitet. Ebenso wichtig für die Verhüttung ist der sogenannte edle Galmei, Zinkspat, $ZnCO_3$. Derselbe hat bis zu 52% Zink, ist aber meist mit Karbonaten anderer Metalle verunreinigt; er findet sich häufig in den oberen Teufen der Blendelager. Von Bedeutung sind die Lager in Schlesien, Rheinland, Westfalen, Kärnten, Belgien, Russisch-

Polen, Laurion in Griechenland, Sardinien, Algier, Spanien und Nordamerika. Durch Erschöpfung der Lager ist die Galmeiproduktion hinter der der Blende zurückgeblieben. Kieselzinkerz, Kieselgalmei, $Zn_2 Si O_4$, kommt namentlich in den Vereinigten Staaten in größerer Menge vor; für die dortige Industrie kommen auch noch die in New-Jersey sich findenden Rotzinkerze und Franklinite in Betracht.

Material für die Zinkgewinnung bilden ferner die sogenannten Ofenbrüche (zinkhaltige Ofenansätze in Blei-, Kupfer-, Eisenhochöfen), Flugstaub, Zinkstaub, und in besonderen Fällen Zinklegierungen, darunter hauptsächlich der sogenannte Zinkschaum von der Werkbleientsilberung.

Gewinnung des Zinkes.

Die Gewinnung des Zinkes beruht auf der Reduktion von Zinkoxyd und Zinksilikat durch Kohle oder Kohlenoxyd. Die Silikaterze (Kieselzinkerz, Willemit) und Karbonate (Galmei) werden deshalb durch Brennen oder Kalzinieren, das Zinksulfid (Blende) durch sorgfältige Röstung für die Reduktion vorbereitet. Da die Reduktionstemperatur des Oxydes höher liegt als der Schmelzpunkt des Metalles, so entweicht Zink dampfförmig. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Zinkdampfes muß die Reduktion in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden. Hierdurch wird ein großer Aufwand an Brennmaterial und Destillationsgefäßen bedingt, andererseits sind Verluste am Ausbringen des Metalles durch mangelhafte Kondensation und durch Oxydation nicht zu vermeiden. Abgesehen von den Versuchen, das Metall durch Elektrolyse zu gewinnen, beziehen sich die Verbesserungen bei der Zinkgewinnung auf das Rösten der Blende und beim Destillationsprozeß auf Einführung wirksamerer Feuerungen (Gasfeuerung), Anwendung geeigneteren feuerfesten Materials für die Gefäße und Benutzung maschineller Hilfsmittel bei der Herstellung derselben, Vergrößerung der Destillieröfen und Einrichtungen für vollkommenere Kondensation der Zinkdämpfe. Im Prinzip ist die hüttenmännische Gewinnungsmethode überall dieselbe, die einzelnen Verfahren weichen nur von einander ab in der Art der verwendeten Destilliergefäße und damit in der Anordnung und dem Bau der Öfen. Anfänglich hatten sich deshalb vier verschiedene Systeme ausgebildet, von denen auch jetzt noch zwei zu unterscheiden sind, bedingt durch die Natur des Erzes, der Kohle und des Tones für die Gefäße.

Ursprünglich unterschied man das schlesische, belgische, englische und Kärntner Verfahren, letztere beiden sind ganz verschwunden, dagegen hat sich aus den beiden ersteren ein anderes Verfahren, das rheinische, entwickelt, welches neben jenen Methoden noch besteht.

Die Entwickelung der Zinkindustrie in den verschiedenen Ländern nahm folgenden Verlauf:

In Schlesien erfolgte 1560 die Eröffnung der Galmeigruben bei Jägerndorf. Im Jahre 1562 errichtete Georg Emich, Münzverwalter der Jägerndorfer Münze, bei Jägerndorf ein Messingwerk.[1]) 1569 schreibt Peter Jost, Bürger in Tarnowitz, an den Markgrafen, daß es ihm gelungen sei, auf dem fürstlichen Bergwerke zu Tarnowitz einen Galmeistein zu finden, der mit Kupfer versetzt, Messing liefere; er wolle ein Messingwerk anlegen. Er gibt dabei an, daß „aus solichem steynen keyne metall kan noch mack gemachet werden". Im Jahre 1704 erhielt Georg von Giesche, ein Breslauer Kaufmann, vom Kaiser Leopold die Konzession zur Ausbeutung der Beuthener Lager, er förderte auf den Gruben zu Scharley jährlich 9—10000 Zentner (450—500 t) Galmei. Der Galmei wurde gebrannt in den Handel gebracht. Von 1783 ab wurde das Brennen des Galmeis anstatt wie bisher mit Holz, mit Steinkohlen vorgenommen. Große Mengen des Galmeis wurden in dieser Zeit zu Geschützguß verbraucht. 1802 wurde das Privilegium zurückgenommen und die Galmeiproduktion ging fast ein. 1780—92 war die Tonne zu 80 ℳ abgesetzt worden. Mit Einführung der Zinkdestillation erholte sich auch wieder der Galmeibergbau, die Produktion an Galmei stieg wieder und erreichte 1824 33000 t.

Dem Hüttenfaktor Ruhberg von Pleß, welcher die Destillation gesehen hatte, gelang es zu Wessola, aus dem Ofenbruch eines Eisenhochofens Zink herzustellen und zwar benutzte er die Töpfe eines mit Holz gefeuerten Glasofens als Destillationsgefäße. 1798 erbaute er den ersten Zinkofen auf der Hütte zu Wessola, welcher noch sehr viel Anklänge an den ursprünglichen Glasofen zeigte. Wessola lieferte um 1805 jährlich 12,5 t Zink, die Herstellungskosten betrugen bei der Unvollkommenheit der Anlage 720 ℳ, der Verkaufspreis 840 ℳ pro Tonne. 1805 erhielt Karsten den Auftrag, das Verfahren zu Wessola zu studieren; er stellte Versuche mit Galmei an. Die Resultate waren so günstig, daß der Fiskus 1808 auf dem Terrain der Königshütte die Lydoniahütte erbaute. Die

1) Serlo, Geschichte des schles. Bergbaues.

Versuche auf Königshütte und Friedrichshütte waren in halbzylindrischen Retorten vorgenommen worden. Ende 1809 errichteten G. von Giesches Erben auf der Hütte zu Scharley einen Ofen mit 4 Muffeln, dessen günstige Ergebnisse 1810 zum Bau der Sigismundhütte mit 10 Öfen, 1813 der Concordiahütte bei Scharley führte. Beide Hütten lieferten 1811—14 314 t. Da man aber damals für 1 t Galmei 4—5 t Kohle gebrauchte, so waren nur die Hütten in der Nähe eines Kohlenlagers konkurrenzfähig; deshalb bauten von Giesches Erben 1818 die Georgshütte bei Michalkowitz mit 8 Öfen zu je 8 Muffeln neben ihrer Kohlengrube, die beiden andern Hütten gingen dann ein. Die Produktion dieser Hütte betrug 1818 132 t Zink, 1822 nach der Vergrößerung um 8 weitere Öfen zu 10 Muffeln 429 t. Nach 1815 entstanden eine ganze Reihe neuer Hütten: 1818 die Hugohütte, 1820 Liebehoffnung bei Neudorf, 1822 Clarahütte, 1825 die Davidhütte bei Chropaczow mit 5 Doppelöfen zu 20 Muffeln. 1824 lieferte Schlesien bereits 10515 t Zink (das Rheinland nur 46 t, Westfalen 90 t). Der Preis fiel infolge dieser Überproduktion auf 180 ℳ und verschiedene Werke gingen ein. Die größten Zinkproduzenten sind jetzt v. Giesches Erben (seit 1809), die Grafen Henkel von Donnersmarck (1818), die Schlesische Aktiengesellschaft für Bergbau- und Zinkhüttenbetrieb (1853), Herzog von Ujest, Hohenlohehütte (1871). Die benutzten Muffeln waren ursprünglich 1,05—1,65 m lang, 45 cm breit und 50—55 cm hoch, sie standen auf dem Boden und erhielten die Flammen der Feuerung von oben und von der Seite. Die Feuerung geschah mit Steinkohlen, in Graubünden, wo dieselbe Methode benutzt wurde, mit trockenem Holz. Anfänglich wendete man 4 Muffeln an, später 6—10, mehr ließen sich nicht gleichmäßig erhitzen. Der Einsatz betrug 25 kg Galmei mit $^1/_8$ Kohle, 1830 33 kg. Die Zinkdämpfe traten aus der Muffel in die knieförmig gebogene Vorlage, wo sie sich verdichteten und tropfenweise in der abwärts führenden Röhre in das Tropfloch fielen, wo sie stalaktitenartige Formen, die sogenannten Zinkmänner, bildeten. Das Tropfzink mußte nochmals umgeschmolzen werden, wobei ziemlich große Verluste entstanden. 1830 waren die Öfen meist mit 10 Muffeln versehen, die in 24 Stunden 330 kg Galmei durchsetzten. Der kalzinierte Galmei lieferte in der Regel 40 % umgeschmolzenes, verkaufbares Zink. Der Verbrauch an Steinkohlen betrug 28 cbf pro 50 kg gegossenes Zink. Der wahre Metallverlust war 8,2 %.[1]

1) Karsten, System der Metallurgie 1830.

Ruhberg verwendete zunächst als Reduktionsmaterial nur Holzkohle. Auf der Lydoniahütte ging man nach einigen Jahren dazu über, Koksklein und Cinder als Reduktionsmaterial zu verwenden, wobei man stehengeblieben ist. Die Verwendung roher Steinkohle scheiterte an dem großen Gasreichtum und dem Schwefelgehalt. Als man in den 60er Jahren zur Gasofenfeuerung überging und keinen Cinder mehr selbst erzeugte, wie bei der direkten Feuerung, benutzte man bis 1874 die Cinder der Puddel- und Walzwerke, von 1875 an (auf Wilhelminenhütte) Cinder, die dem Generator entstammten. Die ersten Zinköfen waren Öfen mit Planrost und direkter Feuerung. Das Besatzquantum eines 20-Muffelofens betrug 595 kg, die Produktion pro Muffel und Tag 6,12 kg Zink, das Ausbringen 17,71%, die Kosten pro 100 kg Zink 31,68 ℳ (Godullahütte). Die nächste Verbesserung waren Öfen mit Planrost, Unter- und Oberwind, die Anzahl der Muffeln im Ofen stieg auf 28—30, der Kohlenverbrauch war zwar etwas höher, dafür konnte man aber geringwertigere Kohlen verwenden. Einen großen Fortschritt bedeutete die Einführung der Siemensschen Regenerativgasfeuerung. Schwierigkeiten machte die Muffelhaltbarkeit. Schon seit den 60er Jahren verwandte man statt des Tones von Mirow und Krzeschowice solchen von Sarau und Neurode. Ferner ging man in den 50er und 60er Jahren von den Tropfvorlagen zu den Ballonvorlagen über, was mit einer bedeutenden Steigerung des Ausbringens verbunden war. Im Siemensofen stieg die Zahl der Muffeln auf 56. Nachstehend sind die auf Paul- und Wilhelminenhütte mit einem Unterwindofen und einem Siemensofen erzielten Ergebnisse verzeichnet.

	Unterwindofen	Siemensofen
Durchsatzmenge pro Ofen und Tag . .	1757 kg	5413 kg
Kohlenverbrauch für 100 kg Erz . . .	312,38 hl	199,42 hl
Muffelnverbrauch für 100 kg Erz . . .	3,5 Stück	2,84 Stück
Ausbringen	11,17%	11,39%
Selbstkosten pro 100 kg Zink	36,20 ℳ	32,84 ℳ

1866 waren die drei alten Systeme alle noch nebeneinander in Gebrauch. Die als Vorlage benutzten Blechballons schafften weiter noch einen kühlenden Raum, in dem sich der durch die Tonvorlage hindurchgehende Zinkstaub (der sog. Poussière) ablagern konnte. Später kam nach mehreren Variationen der Ballons in Schlesien die Kleemannsche Vorlage in Aufnahme, welche durch ein Röhrensystem Flugstaub und unverbrannte Gase aus dem Hüttenraume entfernt und in eine Flugstaubkammer abführt.

Im Jahre 1851 war in Königshütte ein Versuchsofen mit vielen vertikalen Röhren im Gange, um Zink im Hochofen zu gewinnen. Es verbrannte aber sehr viel Zink und der Versuch wurde wieder eingestellt.

In dem benachbarten Polen war die Entwickelung ganz ähnlich. Polen lieferte bereits 1818 und 1819 je 225 t Zink.

Unabhängig von der schlesischen Zinkindustrie entwickelte sich gleichzeitig eine solche in Belgien. Bei Aachen und Lüttich fanden sich ebenfalls bedeutende Galmeilager, namentlich bei Aachen war schon sehr lange Galmeibergbau betrieben worden.[1] Es existieren Dokumente aus dem 7. Jahrhundert.[2] Diese Galmeilagerstätte Altenberg bei Moresnet, jetzt im Neutralen Gebiet von Moresnet gelegen, war die bedeutendste Zinkerzgrube. 1421 machen die Aachener ihr Eigentumsrecht gegenüber dem Herzog vom Limburg geltend. Von letzterem ist eine Urkunde vom 5. Juli 1435 bekannt, in der er die Berechtigung zur Ausbeutung von Zinkerz als Erblehen verleiht. Weiter findet sich von 1438 eine Verleihung eines Galmeiberges, der „neben dem Bergwerke, welches die von Aachen bisher ausgebeutet haben", liegt. Dieser den Aachenern gehörige Teil erhielt damals den Namen Altenberg. Die Qualität des Galmeis der Grube war weit berühmt, Philipp II. verfügt deshalb 1589, daß „ein Teil des Limburger Galmeis zur Wiederbelebung der Messingfabrikation in Namur gegen mäßigen Preis abzugeben sei". Der Galmei wurde damals an der Grube mit Holzkohlen gebrannt und versorgte die Messingindustrie von Aachen, Stolberg, Cornelymünster und im Bezirk Namur. Nach Einverleibung Belgiens in die französische Republik 1795 betrieb die Regierung selbst den Bergbau, er verfiel aber, deshalb gab die Kaiserliche Regierung am 17. Dezember 1805 die Konzession der Grube an den Lütticher Chemiker Abbé Daniel Dony mit der Verpflichtung, „nach Anweisung des Bergwerkskollegiums Versuche zur Reduktion des Galmeis mittels geeigneter Öfen zu machen." 1769 zeigte Vilette in Lüttich, daß sich nach Marggrafs Angaben ein ausgezeichnetes Zink aus dem Altenberger Galmei herstellen lasse. Dony gelang es erst 1805, Zink im Großen herzustellen; er hatte sich schon seit 1780 mit Versuchen beschäftigt, Zink aus dem Galmei von Moresnet zu gewinnen. Ein Zufall kam ihm dabei zu Hilfe. Bei einem seiner Schmelzversuche hatte Dony

---

1) Plinius, Hist. nat. 34, 2. 22.
2) de Sincay, Berg- u. Hüttenztg. 1884.

zur Erzielung einer höheren Temperatur Galmei mit Kohlen vermischt und, um den Vorgang besser beobachten zu können, einen mit diesen Substanzen gefüllten Blumentopf in eine Seitenwand des Schmelzofens eingefügt. Groß war sein Erstaunen, als er durch das im Boden befindliche Loch das Zink in der kühleren Temperatur sich zu Tropfen kondensieren sah. Diese Beobachtung gab ihm die Idee zu seinem Ofensystem. Er errichtete 1807 eine kleine Zinkhütte zu St. Leonhard bei Lüttich. 1808 war er so weit, daß er reines Zink zu annehmbaren Preisen herstellen konnte. 1809 nahm er ein Patent „auf Konstruktion eines Ofens, um Zink aus Galmei zu gewinnen, und auf das dazu angewandte Verfahren". Es war das die noch heute übliche belgische Methode der Verhüttung. Da er aber dem Zink keinen Platz als Nutzmetall verschaffen konnte und namentlich die Messingschmelzer nach der Väter Weise Galmei zur Messinggewinnung verwandten, so ging 1813 das Werk ziemlich ein. An seine Stelle trat 1818 Dominique Mosselmann, er nahm die Sache wieder auf, verbesserte die Methode und suchte nach einem Markte. Aber erst nach seinem Tode 1837 gelang es seinem Sohne, die Gesellschaft de la Vielle Montagne zu gründen und damit den Aufschwung der belgischen Zinkindustrie zu veranlassen. Die Vielle Montagne besitzt heute eine Reihe Gruben und Hütten in anderen Ländern und ist der größte Zinkproduzent der Welt. Sie produzierte 1840 schon 3600 t, 1850 9180 t, 1860 28925 t, 1870 42112 t, 1895 63545 t, 1901 73487 t Zink, im ganzen von 1837 bis 1900: 2165830 t. Die Vielle Montagne liefert allein $^1/_5$ der Weltproduktion.

Die belgische Methode der Zinkgewinnung besteht darin, daß anstatt einer Reihe großer langer geräumiger Muffeln, wie sie in Schlesien üblich sind, kleine runde einseitig geschlossene Röhren mit Vorlage und Vorstoß benutzt werden, welche in mehreren Reihen übereinander liegen. Im Prinzip hat sich seit Anfang nicht viel an der Methode geändert. Die ersten Öfen hatten die Gestalt eines kleinen Schachtofens, es lagen 3—4 Reihen Röhren übereinander und in den unteren Reihen 4 Stück, oben nur 2 Stück nebeneinander. Bis 1830 vermehrte man die Zahl der Reihen auf 5—6. Die einzelnen Röhren waren 90 cm lang, 15 cm weit. Ursprünglich, als man nur 16—20 Retorten im Ofen hatte, wurde in 24 Stunden 500 kg Erz geladen, wobei kaum 200 kg Metall ausgebracht wurden. Um 1830 wurde alle 12 Stunden chargiert und zwar 8 kg pro Röhre. 18 Rohre gaben in 12 Stunden aus 144 kg

Galmei 36—40 kg Zink mit einem Aufwand von 1000 kg Steinkohle. Im Jahre 1840 vereinigte man vier Öfen zu einem „Massiv“ und erreichte hierdurch eine ziemlich große Produktionssteigerung, indem man aus 500 kg Erz jetzt 300 kg Zink ausbrachte Für die leicht reduzierbaren Galmeierze vom Altenberg baute man bald Öfen, die sehr schmal und hoch waren, sie hielten 46 Rohre „creusets“ in acht Reihen übereinander und wurden mit langflammiger Lütticher Kohle geheizt. Die Destillation dauerte in den unteren Reihen 12 Stunden, in den oberen 24 Stunden. Während der Reduktion wurde viermal das Zink gezogen. Später legte man unter die acht Reihen noch eine Reihe leere weitere Rohre, sogenannte Kanonen oder Protecteurs, die zur Regulierung der Temperatur dienten. Diese älteren Öfen hatten direkte Rostfeuerung. Die neueren Öfen unterscheiden sich nur durch zweckmäßigere Feuerung, vollständigere Ausnutzung des Brennmaterials und Vermehrung der Röhrenzahl. So produziert jetzt ein ganz neuer Ofen desselben belgischen Typus mit nur wenig mehr Kohle auf der Hütte zu Angleur 1300—1400 kg Rohzink auf jeder Ofenfront. Die direkte Feuerung wurde vielfach ersetzt durch Gasfeuerung.

Merkwürdigerweise wollten sich aber die Gasöfen mit Regenerativfeuerung zuerst lange nicht in Belgien einbürgern. Auch heute noch findet man vielfach Gasöfen, die mit Gebläseluft arbeiten, sie bieten den Vorteil, daß immer ein Gasüberdruck im Ofen herrscht, daß das Schüren wegfällt, daß die Temperatur im Ofen dieselbe bleibt und daß man nicht auf die langflammige Kohle angewiesen ist, wie bei der direkten Feuerung. In den letzten zehn Jahren geht in Europa bei den hohen Kohlenpreisen das Bestreben mehr und mehr dahin Siemenssche Regenerativöfen einzuführen, und so sehen wir auch in Belgien die neuesten Öfen in Overpelt, Prayon und Engis mit dieser Feuerung und mit großen Röhren ausgerüstet. In Amerika, wo das belgische Destillationsverfahren ebenfalls in Anwendung steht, wurden schon 1880 in Rich Hill, Mo., Pittsburg, Kan. und Peru, Ill. Siemensöfen gebaut. Die Retortenzahl ist dort, wie wir nachher sehen werden, bereits auf 600—660 Stück gestiegen.

Die Belgisch-schlesische Zinkgewinnungsmethode entwickelte sich aus den beiden eben beschriebenen Verfahren. Dieses Verfahren wurde zunächst mit den großen schlesischen Muffeln ausgeführt und zwar auch mit direkter Feuerung, die Flammenführung war aber eine ganz andere, die Flamme geht zuerst an das Gewölbe und zieht von da, die Muffeln allseitig umspülend, zu einem unter der Sohle

liegenden gemeinsamen Kanale. Man benutzte dabei jedoch bald andere, dem belgischen System entlehnte Vorlagen und Blechballons. Im Rheinland und Westfalen legte man zuerst zwei Reihen Muffeln übereinander und kam in den 60er Jahren mit Einführung der Gasöfen zu den jetzt noch gebräuchlichen dreireihigen Öfen. Die Muffelzahl stieg mit Einführung der Siemensöfen auf 50—54 Stück, während die Öfen mit Planrost und Ober- oder Unterwind nur 24—28 Muffeln gehabt hatten. Die Muffeln erhielten mehr ovalen Querschnitt. Während das belgische System für sehr reiche, das schlesische für sehr arme Erze bestimmt war, verhüttet man in diesem Erzgemische mittleren Gehaltes. Dieses System ist jedenfalls das der Zukunft, die neuesten belgischen wie schlesischen Hütten sind mit diesem System versehen. Die Öfen sind mit Siemens Regenerativ- oder mit Rekuperativfeuerung versehen.

Kerl[1]) gab 1870 folgenden Vergleich der Verhüttungskosten der drei Systeme bei Verhüttung von Galmei für 100 kg Zink

	Alter schles. Prozeß Lydoniahütte	Rheinischer Prozeß Valentin Coc	Belgischer Prozeß Moresnet
Arbeitslohn . . .	6,00 Frcs.	4,16 Frcs.	4,50 Frcs.
Kohlen	8,40 „	7,33 „	5,25 „
Muffeln	1,66 „	0,62 „	2,28 „
Sonstiges	1,50 „	0,55 „	0,57 „
	17,56 Frcs.	12,66 Frcs.	12,60 Frcs.

Das älteste in Europa zur Zinkgewinnung benutzte Verfahren war die englische Methode, die „Destillation per descensum.“ Sie stand in Anwendung auf den 1743 in der Umgegend von Bristol, bei Birmingham, bei Sheffield und bei Maestry in Glamorganshire 1787 errichteten Zinkhütten. Der Prozeß wurde zunächst geheim gehalten. Seit 1758 verhüttete man auch Zinkblende. Die Ofenform des englischen Verfahrens lehnte sich stark an das Vorbild des Glasofens an. Nach Lampadius[2]) standen in einem solchen Glasofen, der überwölbt war, um das Flammloch einer Feuerung 6—8 feuerfeste (Mosselmann[3]); Lampadius gibt an: gußeiserne mit Ton überzogene) Tiegel von 1,20 m Höhe, 0,66 m oberen und 0,36 m unteren Durchmesser, deren Boden ein Loch besaß, durch welches ein eisernes Rohr nach unten durch das Mauerwerk hindurch bis zu einem Gefäß mit Wasser führte. Die Tiegel wurden mit 42—45 kg Galmei oder 50—52 kg gerösteter Blende, die mit der $1^1/_2$ fachen Menge

1) Metallurgie 2. 704, 716, 717.
2) Handb. d. Hüttenkunde 1809.
3) Annales des Mines X, 485.

Kohlenstaub vermischt waren, beschickt. Man erhitzte bis kein Zink mehr abtropfte. Das Zink wurde umgeschmolzen. Eine Destillation dauerte 3 Tage. 1 t Galmei gab mit 2,2—2,4 t Steinkohle circa 200 kg Zink. Nach Mosselmann machte man in 14 Tagen 3 Destillationen, 6—10 t Galmei verbrauchten 22—24 t Steinkohle und gaben circa 2 t Zink, nach Kerl gab 1 t Blende in 65—68 Stunden 305—406 kg Zink, mit 22—27 Teilen Kohle auf 1 Teil Zink. Infolge der großen Konkurrenz der schlesischen Hütten und des riesigen Preisrückganges des Zinkes im Jahre 1830 wurden die Hütten bei Birmingham und Bristol kalt gelegt, und damit verschwand in der Hauptsache dieser so unrationelle Prozeß. Er wurde ersetzt durch die belgische und schlesische Methode. 1835 baute Vivian eine neue Hütte bei Swansea, wodurch der Anfang zu der englischen Zinkindustrie gemacht wurde, die sich um Swansea konzentriert hat. 1859 folgten die Llansamlet-, 1863 die Crown-, 1871 die Villiers- und 1876 die Swansea vale Spelter Works.

Auf der Hütte zu Morrison bei Swansea kam in den 60 er Jahren eine neue Art des belgischen Ofensystems auf, der four gallois, four Borgnet, oder Waleser Ofen. Dieser hatte sechs Reihen Röhren, wovon die untersten vier Reihen aus „Kanonen“ mit Luftzügen an der Unterseite bestanden, während die obersten zwei Reihen je 20 Stück gewöhnliche Röhren hatten. Das Welsch-belgische System hatte 112 Muffeln, nämlich 1 Reihe mit 16 Kanonen und 6 Reihen zu 16 Röhren. Zwei Öfen waren mit der Rückwand aneinander gebaut. Borgnet gibt folgende Vergleichszahlen über die vier Systeme, die in den ersten drei Monaten 1871 nebeneinander in Betrieb standen.

	Welscher Ofen kg	Belgisch-Welsch kg	Belgisch kg	Schlesisch kg
Erz in 24 Std. .	3000	1500	1200	1700
Metall im Erz .	51,3	50,96	51,12	50,20
Ausbringen . .	42,0	41,32	41,41	39,50
Verlust . . .	9,3 = 18,1 %	9,64 = 18,91 %	9,71 = 19,00 %	10,76 = 21,21 %

Hüttenkosten für 1000 kg Erz:

Kohle	16,75 Frcs.	15,80 Frcs.	14,10 Frcs.	22,85 Frcs.
Arbeit	14,30 „	19,75 „	24,90 „	20,80 „
Feuerfestes Material	9,00 „	5,60 „	11,05 „	5,70 „
	40,05 Frcs.	41,15 Frcs.	50,05 Frcs.	48,75 Frcs.

Diese welsche Methode brauchte circa 7 kg Kohle für 1 kg Zink, sie ist jetzt auch ersetzt durch die anderen genannten Systeme.

1799 fand zu Dölach im Mölltale (Kärnten) Zinkdestillation statt, welche von Dillinger erfunden war. Nach dieser sogenannten süd-

deutschen Methode geschah die Destillation[1]) in stehenden Tonröhren, welche reihenweise auf dem Herde eines Flammofens standen, ebenfalls nach unten. Die Röhren waren 1 m lang, oben 12,5, unten 7,5 cm weit; sie standen auf durchlöchertem Rost, das Zink tropfte auf eine Eisenplatte. Die Destillation dauerte 30—36 Stunden. In jede Röhre kamen nur 2,5—3 kg Galmei oder Blende, welche vorher mit Holz in Stadeln geröstet waren. Die Destillation geschah mit Holz. 336 Röhren gaben nur 300 kg Zink. Solche Öfen waren in Betrieb zu Dölach, Groß-Kirchheim und Lainach in Kärnten, später zu Dognaska 1809 im Banat, zu Zalathna in Siebenbürgen 1813. In Döllach standen 8 Reihen zu 18 Stück, also 144, zu Dognaska 256 Stück Röhren im Herde. Die Hütten zu Kärnten gingen gegen 1830 infolge der schlesischen Konkurrenz ein und damit verschwand auch diese Methode.

Daß die letzteren beiden Methoden gegenüber der belgischen und schlesischen im Nachteil waren, zeigt ein Vergleich des für eine Tonne Zink benötigten Kohlenaufwandes. (Mitte der 50er Jahre.)

Belgische und belgisch-schlesische Methode 6—8 t fette Steinkohle
Englische Methode . . . . 24—27 t „ „
Schlesische Methode . . 11—12 fette oder 15—20 t magere „

Infolgedessen waren die englische und die süddeutsche Methode zur Zeit der schlesischen Überproduktion nicht mehr konkurrenzfähig, die betreffenden Hütten gingen ein, während die 1814 bei Iserlohn errichtete Hütte und die bei Aachen im Betriebe blieben.

Von den anderen Systemen hat jede Art ihre besonderen Vorteile. Die schlesische Methode verarbeitet bei der Größe der Muffeln nur grobe Beschickungen, sie ist für arme Erze mit nur 18—20% Zink anwendbar und am geeignetsten; die Destillation nimmt zwar längere Zeit in Anspruch, das Ausbringen ist aber vollständiger als bei der belgischen; der Brennstoffaufwand ist größer, dafür war magere Steinkohle verwendbar. Die Muffeln hielten länger. Bei den kleinen Röhrenquerschnitten der belgischen Methode dagegen war langflammiges Heizmaterial nötig; in gleicher Zeit destilliert infolge der größeren Hitze mehr Zink, die Austreibung des Zinkes war aber unvollständiger. Die Röhren verlangen vorzügliches Tonmaterial; der Verbrauch an Röhren ist groß. Erze unter 40% sind nicht gut zu verarbeiten. Diese Methode eignet sich also für reiche reine Erze. Die Verhältnisse in betreff der Kohle haben sich jedoch geändert, nachdem man durch die Einführung der Gasfeuerung

1) Hollunder, Tageb. einer metall. Reise 1824.

(Generatorgas) von der Natur des Brennstoffs unabhängig geworden ist. Das aus der Vermischung beider Systeme entstandene, jetzt viel benutzte belgisch-schlesische System kam zuerst auf der Hütte zu Moresnet zur Ausführung.

Die Verbesserungen, welche im Laufe der Zeit in Oberschlesien bei der Zinkgewinnung vorgenommen wurden, kommen deutlich zum Ausdruck durch Vergleich der in verschiedenen Zeiten für eine Tonne Zink gebrauchten Kohlenmenge. 1809: 41,4 t, 1810: 23,4, 1811: 17,1 t, 1816: 10,35 t. Die Verbesserungen sind allein den Bemühungen Karstens zu verdanken. Später stieg der Kohlenverbrauch wieder auf das Doppelte, da der Metallgehalt der Erze geringer wurde: durch Verbesserung der Heizanlagen jedoch erreichte man 1870 wieder 19,2 t, 1880: 12,4 t, 1887: 10,1, derselbe beträgt jetzt ungefähr 10 t. Von 1830—60 sind die Fortschritte allerdings gering. Menzel hatte zwar 1849, Kleemann 1855 schon Versuche zur Einführung der Gasfeuerung gemacht, der Umschwung trat aber erst ein, als man die Stückkohlenfeuerung und die von Kleinkohlen mit Unterwind durch Feuerungen mit Siemens-Generatoren[1]) ersetzte. Dies geschah zuerst in Lipine 1860—62, 1868 auf Antonienhütte. Mit den Siemensofen sind dann erfolgreich in Wettbewerb getreten die Treppenrostfeuerungen mit Unter- und Oberwind von Boëtius, Gröbe-Lürmann, welche auch die Verwendung der fast wertlosen Staub- und Gruskohle gestatten. Die Siemens-Generatoren wurden bald wieder aufgegeben, da sie gutes Brennmaterial erfordern und in der Anlage teuer sind. Daneben sind gewöhnliche Kohlenöfen bestehen geblieben, von denen 1898 noch 132 in Betrieb waren, neben 421 Gasöfen. Bis 1860[2]) hatten die Hütten noch keine Essen, infolgedessen fehlte es an dem nötigen Luftzug zur Verbrennung. 1861 wurde die erste Esse in Lipine aufgestellt. Man stellte um diese Zeit immer noch Tropfzink her; der in dieser Zeit erfolgende Übergang von der Tropfzinkvorlage zur Ballonvorlage war mit einer bedeutenden Steigerung des Ausbringens verbunden, da das Umschmelzen des Tropfzinks viel Verluste ergeben hatte. Die meisten Öfen wurden noch mit 20 Muffeln betrieben. In Belgien dagegen hatte man in derselben Zeit die Röhrenzahl der Öfen auf 62 erhöht. und man nutzte Brennstoffe besser dadurch aus, daß man die Flamme nicht oben abziehen, sondern nochmals nach unten um die Muffeln und dann in einem Kanal in der Herdsohle abziehen ließ. In Belgien

1) 1856 erfunden.

2) Kleemann, Zinkgewinnung in Oberschlesien. 1868.

betrug damals der Verlust an Zink 20—25 %, in Oberschlesien 30—33 % von dem im Erze enthaltenen Metalle. Mit der Einführung der Gasfeuerungen war eine bessere Ausnutzung der Wärme, große Kohlenersparnis und besseres Ausbringen erreicht, die Zahl der Muffeln ist bis auf 72 (Paulshütte) gestiegen, welche 6 t Erz aufnehmen, während früher nur 800 kg chargiert werden konnten. Auf die Erhöhung der Produktion war die Einführung der Gasfeuerung von wesentlichem Einfluß. Der Zinkverlust beträgt jetzt in Oberschlesien 20—25 %, im Belgien, Rheinland, Westfalen 10 bis 13 %. Bei der zunehmenden Verhüttung von Blende (in Oberschlesien 1878 9,2 %, 1887 30,6 %, 1898 38,7 % des verhütteten Erzes) spielt die Abröstung eine wesentliche Rolle. Das Brennen des Galmeis erfolgte zuerst in Stadeln, oder wie in Moresnet in kalkofenähnlichen Schachtöfen, später in ein- oder mehrherdigen Flammöfen. Das Abrösten der Blende geschah zunächst im zweiherdigen Fortschaufelungsofen; dieser gestattet jedoch nicht die Verwendung der Röstgase zur Fabrikation auf Schwefelsäure. Deshalb wurden eine ganze Reihe anderer Öfen in Gebrauch genommen, trotzdem ist der Freiberger Fortschaufelungsofen auf einigen schlesischen Hütten noch in Gebrauch. Die Entwickelung der Blenderöstöfen spielte sich hauptsächlich auf den rheinischen und westfälischen Hütten ab. In Stolberg bei Aachen kamen in Verwendung der Godinsche Muffelofen, dann der Gerstenhöfersche Schütttröstofen, welchem 1870 der Hasenclever-Helbich-Schüttofen folgte. Dieser bildete einen mit schrägen Platten ausgerüsteten Turm, in welchem das Erz langsam niederglitt, verbunden mit einem Muffel- oder Stückröstofen. Derselbe war auf vielen Hütten eingeführt, er erreichte eine Abröstung bis auf 2 % Schwefel, während man vorher nicht unter 5 % kam. Dieser Ofen ist in Schlesien noch lange Zeit in Betrieb gewesen, während 1880 der Liebig-Eichhornsche Plattenofen folgte, welcher in umgeänderter Form als Rhenania- oder neuer Hasenclever-Ofen in ganz Deutschland jetzt verwendet wird. Dieser Ofen besteht aus drei Sohlen, bei welchen jetzt nur noch unter der untersten und über der obersten Feuerzüge hinlaufen. Die Abröstung geht sehr gleichmäßig vor sich. Belgien ist weniger gut mit Röstöfen ausgerüstet. Auf Münsterbusch röstet man in 24 Stunden in einem Doppelofen Blende (8000 kg) bis auf 0,5 % ab. Die Röstgase mit 6—7 Vol. % schwefliger Säure werden auf Schwefelsäure oder wie in Chropaczow und Lipine in Schlesien oder Hamborn-Neumühl in Westfalen auf flüssige schweflige Säure verarbeitet.

Während bei uns in Europa die Röstung größtenteils mit Hand geschieht und nur vereinzelt mechanische Röstöfen allein oder in Verbindung mit Fortschaufelungsöfen (Oberhausen) probiert werden. sind in Amerika, wo Handarbeit sehr teuer ist, eine ganze Reihe verschiedener Systeme im Gebrauch, ohne daß eins einen besonderen Vorsprung hätte. Die Lanyon Zinc Co. benutzt den Roppofen, die Cherokee-Lanyon Spelter Co. den Zellwegerofen, die Empire Zinc Co. die Öfen von Pearce u. Wethey, und die Collinsville- und die Edgar Zinc Co. den Brownschen Hufeisenofen. Die mechanischen Öfen sollen sehr gut arbeiten. Im Joladistrikt röstet man mit Naturgas, wobei mit Handarbeit die Röstung von 1 t Erz nur 3,40 ℳ kostet. Im Jahre 1902 ist ferner zum ersten Male der Spireksche Schüttröstofen, der zur Röstung von Quecksilbererzen diente, in Italien zur Zinkblenderöstung gebaut und benutzt worden.

Ein Teil der Verluste bei der Zinkgewinnung ist bedingt durch das Entweichen von Zinkdämpfen durch die Poren der Retorte. Diese Verluste hat man auf belgischen und rheinischen Hütten durch maschinelle Herstellung der Muffeln unter starkem Druck und durch Zusatz von Koks zur Muffelsubstanz wesentlich eingeschränkt. Die Verluste durch Entweichen von Zinkdämpfen aus den Vorlagen sind durch Anwendung der Kleemannschen 1879 und Dagnerschen Vorlagen und der Steegerschen Ballons 1895 verringert, sind aber noch immer sehr bedeutend. Da die schlesischen Zinksorten sehr viel Blei und Eisen halten, so raffiniert man das Metall durch Einschmelzen im Flammofen und Separation durch das spezifische Gewicht. Die Trennung ist unvollkommen, Zentrifugieren der Legierung hat keine besseren Resultate ergeben.

Die in Oberschlesien mit der Zinkgewinnung verbundene Kadmiumgewinnung wurde von Menzel und Knaut dort eingeführt und zwar konstruierte letzterer 1833 auf der Georgshütte einen Zinkofen mit einer Vorrichtung für die Kadmiumgewinnung.

Die Veränderungen bei der Zinkgewinnung nach der belgischen Methode seit 1830 betreffen ebenfalls hauptsächlich Verbesserungen der Feuerung; hiermit im Zusammenhang steht die Vergrößerung der Röhrenzahl, verringerter Brennstoffaufwand und größere Produktion. Während die alten Öfen mit 16—20 Röhren in 24 Stunden ca. 200 kg Zink lieferten, liefert jetzt jede Ofenfassade zu Angleur sechs- bis siebenmal soviel wie früher vier solche Öfen. Die älteren Öfen werden noch von Rosten aus geheizt, die neueren mit Gas und erhitzter Luft. Jedes Massiv enthält 400 Röhren, deren jede mit

30 kg Erz und 12 kg Kohle chargiert wird. Auf 1 kg Zink werden 3,5—4,5 kg Heiz- und Reduktionskohle verbraucht, 1844 noch 6—7 kg; der Metallverlust beträgt 15 %, früher 30 %. Der Röhrenverbrauch hat wesentlich ab-, die Haltbarkeit der Öfen stark zugenommen. Der Betrieb ist meist zwölfstündig.

Das gemischte schlesisch-belgische System steht namentlich in Westdeutschland in Anwendung. Die Muffeln haben ovalen Querschnitt (15 × 34 cm × 1,45 m), liegen frei auf und sind in drei Reihen übereinander angeordnet; die Entleerung findet nur alle 24 Stunden statt. In Stolberg hat jeder Ofen 240 solcher Muffeln. Der Kohlenverbrauch ist ungefähr 3,9 kg für 1 kg Zink, der Metallverlust 10 %.

Als wichtiger Zinkproduzent ist seit Mitte dieses Jahrhunderts Nordamerika aufgetreten. 1820 entdeckte Fowler die Rotzinkerzlager und Franklinitlager in Sussex (New Jersey), deren industrielle Verarbeitung auf Zink erst 1850 der New Jersey Zinc Co auf einer Hütte in Newark in belgischen Öfen gelang.[1]) Die Erze des 1847 von Roepper entdeckten Lagers von Galmei bei Friedensville bei Bethlehem (Pennsylvanien) versuchte man ebenfalls in belgischen Öfen zu verhütten, aber ohne Erfolg, der Ton der Retorten hielt die Einwirkung der Eisenrückstände nicht aus. 1853 wurde deshalb unter Leitung John Wetherills eine Hütte zur Verarbeitung der Erze auf Zinkoxyd nach dem Wetherillprozeß gegründet. Erst 1859 gelang die Gewinnung von Metallzink im Lütticher Ofen mit Lütticher Arbeitern. Hier wurde auch 1865 das erste Zinkwalzwerk in Amerika errichtet. 1866 glückte der Hütte zu Newark und der in diesem Jahre gegründeten Hütte zu Bergen Point Zinkweiß aus Rotzinkerz herzustellen und den Franklinit zugute zu machen. Die Zinkreduktionswerke zu Lasalle (Illinois) und Mineral Point (Wisconsin) wurden 1860 errichtet zur Aufarbeitung der bedeutenden Zinkerzhalden bei den Bleigruben des oberen Mississippi; diese lenkten 1869—70 die Aufmerksamkeit auf die ungeheuren Zinklager des Missouri. Diese Lagerstätte im Südosten des Missouri ist eine der reichsten der Welt. Hier entstanden von 1869 an eine ganze Reihe Zinkhütten um St. Louis. Alle Werke sind mit belgischen Öfen ausgerüstet. Die Öfen sind für direkte oder für Gasfeuerung eingerichtet. Die größten mit Steinkohlen geheizten Öfen hat die Missouri Zinc Co, welche 160 Retorten enthalten, den größten Generatorofen mit 876 Retorten

---

1) Jean Beco, Rev. univers. des mines 1877. II. 2, 129.

betreiben die Mathissen- u. Hegeler-Werke zu La Salle (Illinois). 1898 hat man auch begonnen Naturgas zur Heizung zu verwenden (in Kansas), wodurch die Herstellungskosten stark heruntergehen. In den Jahren 1900 und 1901 sind eine ganze Reihe Zinköfen für Naturgas als Heizmaterial umgebaut worden und andere direkt geheizte Öfen in Missouri und Kansas sind abgerissen oder kalt gelegt worden. In Jola, dem Zentrum der Zinkindustrie, benutzen die Zinkschmelzer einen „forced drafs destillation furnace“[1]) mit Naturgasheizung, d. h. eine Blaseofen. Die Jolaöfen haben gewöhnlich 600—660 Retorten, in 5 Reihen zu 60 oder 66 auf jeder Seite. Das Gas wird vom Hauptgaskanal durch Rohre in den Pfeilern des Ofens eingeführt. Den Unterschied in den Kosten pro Tonne Zink je nach dem Heizmaterial zeigt folgende Tabelle.[2])

	Naturgasbetrieb			
Kansas	48,12 ℳ	Löhne	5,52 ℳ	Brennstoff pro Tonne Zink
Indiana	53,36 „	„	11,96 „	„ „ „ „
	Kohlenbetrieb			
Kansas und Süd-west-Missouri	62,12 „	„	16,76 „	„ „ „ „
St. Louis-Distrikt .	56,24 „	„	22,72 „	„ „ „ „
In Europa 3—4 t Kohle . . .			40—50 „	„ „ „ „

Die Tabelle zeigt, wie ungünstig wir in Europa gegenüber jenen Bezirken gestellt sind.

Die größte Zinkanlage in Amerika wird eben fertig; es sind dies die Palmertonwerke der New Jersey Zinc Co. Diese werden jährlich 60000 t Zinkweiß, 30000 t Zink und 72000 Spiegeleisen liefern können.

Da die Verhüttung des Zinkes in einzelnen Gefäßen große Übelstände mit sich bringt, und da die Verluste bei der jetzigen Methode, verglichen mit andern metallurgischen Prozessen, sehr hohe sind, so hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Gewinnung des Zinkes im Schachtofen zu probieren. Auf der Lydoniahütte hatte man schon 1860 einen Versuchsofen errichtet. Die Versuche sind alle mißlungen, und wie Hempel neuerdings gezeigt hat, ist die Gewinnung von kompaktem Zink im Hochofen aussichtslos. Ebenso sind die Versuche resultatlos geblieben, welche darauf abzielten, Zinkoxyddämpfe durch glühende Kohle zu reduzieren (1855 Newton, 1856 Paquot, 1856 Wetherill). Den gleichen Erfolg hatten Versuche, Erze durch Laugerei zugute zu machen.

---

1) Eng. and Min. J. 1902, 27.

2) Min. Ind. 1902. X. 666.

In den letzten Jahren ist auch Elektrolytzink auf den Markt gekommen, dasselbe war jedoch nicht aus eigentlichen Zinkerzen gewonnen, sondern aus Erzen, welche Zink als Nebenbestandteil enthalten. In Duisburg wurden Abbrände der Pyrite von Meggen nach einem Verfahren von Dieffenbach, in Weidenau (Siegen), Führfurt an der Lahn, Homberg am Rhein nach einem Verfahren von Höpfner verarbeitet. Das Duisburger Zink enthielt nur 0,01—0,03 % Blei, stellte sich aber teurer wie gewöhnliches. Diese Werke haben 1898 den Betrieb eingestellt; ebenso ging die Elektrolyse nach Nahnsen in Lipine ein. 1897 wurde für 4 Millionen Mark eine riesige elektrolytische Anlage in Broken-Hill (Australien) errichtet zur Gewinnung des Zinkes aus den Zink-Bleierzen nach Ashcroft; dieses Verfahren wurde 1898 ebenfalls als unrentabel aufgegeben. Ebenso hat sich erwiesen, daß die elektrolytische Entzinkung des Silber-Zinkschaumes mit der Destillation nicht konkurrieren kann. Augenblicklich wird nur von Brunner, Mond u. Co. in Northwich, England, nach einem abgeänderten Höpfnerverfahren etwas Elektrolytzink gewonnen, (es werden 1000 t angegeben). Der Prozeß ist aber ökonomisch nur dadurch möglich, daß die Firma das Chlor unbedingt nötig hat.

Produktion von Zink.

Auf den folgenden Seiten finden sich die jährlichen Produktionsmengen der Haupterzeugungsländer von Beginn des vorigen Jahrhunderts an. In den ersten Jahren sind es nur äußerst geringe Mengen. Angaben über die Zinkproduktion in Polen fehlen bis 1832, solche von Belgien bis 1837.

Über die Zinkproduktion in Deutschland weiß man vor Beginn der schlesischen Produktion wenig Zuverlässiges; jedenfalls sind aus den Zinkstühlen Harzer Werke nicht mehr wie einige 100 kg jährlich gewonnen worden.[1]) 1801—05 gewann die Juliushütte 438 Pfund, Sophienhütte 217 Pfund, Oker 4571 Pfund jährlich. Bis 1836 lieferte Schlesien fast allein das ganze Zink in Deutschland, die vom Rheinland und Westfalen produzierten Mengen machten 1823—36 nur ca. 1 % der schlesischen Produktion aus. Das Rheinland nahm dann einen kräftigen Aufschwung 1837, Westfalen 1849, Sachsen begann 1857. Von Österreich sind bis 1823 Zahlen einzelner Hütten bekannt. Nach 1830 folgte der Rückschlag. Bis 1850

1) 1801—05 jährlich 2,6 t. Héron de Villefosse. Mineral-Reichtum, 1809.

lieferte das Banat einen großen Teil. 1838—42 beginnt die Verhüttung wieder in Kärnten, Tirol, 1844 in Böhmen (Blende). Ungarn produzierte Zink nur von 1864—83. Rußland hat in Polen schon seit dem zweiten Jahrzehnt an der schlesischen Grenze Zink gewonnen (1818—19 je 225 t), nähere Angaben fehlen aus der ersten Zeit. Die Produktion ist nicht sehr gestiegen, auch heute sind nur zwei Hütten (in Sosnowice und Bendin) in Betrieb.

Quellen und Bemerkungen zu den statistischen Angaben.

Deutschland. 1800—22 Produktion allein von Schlesien (1800—08 nach Schätzung Karstens, 1809—22 berechnet nach Bericht der Handelskammer Breslau 1863). 1843—47 Preußen (Althans, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen 1861). 1848—57 Zollverein (Preußen, Moresnet, Harz) nach v. Viehbahn, Statistik des zollvereinten Deutschland 1862 II), 1858—65 Zollverein (ohne Moresnet, Sachsen beginnt 1857) nach Jean Bock, Statistique internationale des Mines usw. Petersbg. 1877), 1862—1901 nach Vierteljahrshefte z. Statist. d. Deutsch. Reiches.

Österreich-Ungarn. 1823—53 nach F. Friese. Österreichs Bergwerksprod. Wien 1855. 1854—60 M. Friese, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1861. 1860—71 Jean Bock, Statist. internat. 1877. 1872—1901 nach Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. und Statist. Jahrb. d. K. u. K. Ackerbauminist.

Ungarn hat nur von 1864—83 Zink geliefert. Die von Merton u. Co. für Österreich angegebenen Produktionszahlen sind immer höher; in Galizien soll mehr gewonnen werden als die Regierung angibt.

Rußland. Report. prepared for the Columbian Exhibition 1893. Dammer, Handbuch, A. Brand.

Belgien. 1837—42 Produktion der Vielle Montagne. Offizielle Angaben beginnen 1843. Statistique de la Belgique, Mines, minières, usines.

Frankreich. In der Travaux statistiques wird Zink seit 1855 angegeben. Statistique de l'Industrie minérale.

England. Hunt's Mining Statistics enthalten vor 1858 keine Angaben; außerdem geben Geological Survey und Mineral Statistics for the United Kingdom nur die Produktion aus einheimischem Erz. Produktion aus fremdem Erz nach Merton u. Co.

Spanien. 1864—66 Annuario estadistico de España. 1871—1901 Estadistica Minera de España.

Vereinigte Staaten. Mineral-Industry.

Neu-Süd-Wales liefert seit 1888 ebenfalls etwas Zink: 1888—90 404 t, 1891—95 1636 t, 1896—97 929 t. New South Wales Statistical Register.

Italien (Monteponi) liefert seit 1897 eine geringe Menge.

Den Beitrag der einzelnen Länder zur Welt-Zinkproduktion zeigen die Tafeln auf Seite 313—315 und die Tafel XIII.

Zinkproduktion in Tonnen zu 1000 kg
1800—1845.

	Deutschland	Österreich-Ungarn	Belgien	Rußland	Spanien
1800—1808	ca. 1400				
1809—1815	3764				
1816—1820	4121				
1800—20	**9285**				
1821	1963				
22					
23	7800				
24	10819	261			
25	12686				
1821—25	**33268**	**261**			
1826	10047				
27	11428				
28	9436	344			
29	6822				
30	4729				
1826—30	**42462**	**344**			
1831	5719			—	
32	5823			—	
33	6969	201		4413	
34	7093				
35	9481			2514	
1831—35	**35085**	**201**		**6927**	
1836	10558		—		
37	11085		1833	8806	
38	10796	505	2540		
39	11133		3396		
40	10732		3632	2739	
1836—40	**54304**	**505**	**11401**	**11545**	
1841	10278		6000	4618	
42	14206		6000		
43	18546	1392	6992	4474	
44	21255		6517		
45	22566		7221	3569	77
1841—45	**86851**	**1392**	**20730**	**12661**	

Zinkproduktion in Tonnen zu 1000 kg
1846—1875.

	Deutschland	Österreich-Ungarn	Belgien	Rußland	Frankreich	England Einheim.	England Fremd.	Spanien	Vereinigte Staaten	Welt
1846	22617	730	8963	10799						
47	22751		10241							
48	21258	1000	10850							
49	27972	1000	13579					205		
50	30646	1406	14808	2606				205		
1846—50	**125244**	**4136**	**58441**	**13405**				**ca. 750**		
1851	32811	1231	15250	1949				205		
52	37447	1066	16672	1644				275		
53	37655	1054	18817	1687				205		
54	39685	963	19553	1592				205		
55	41439	934	20633	1107	240	3000		—		
1851—55	**189037**	**5248**	**90925**	**7979**				**ca. 1200**		
1856	41360	845	22900	6512	445	3200				
57	47092	1055	24526		353	3400				
58	52783	1580	34191		238	3523				
59	49284	1246	28631		169	3756				
60	55359	1301	22027	1838	124	4427		1853		
1856—60	**245878**	**6027**	**132275**	**8350**	**1329**	**18306**		**ca. 6000**		
1861	58582	1369	28150	1592	1131	4487		2200		
62	59767	1331	25861	1592	1124	2186				
63	60315	1273	28978	5965	1175	3915				
64	59248	1349	30718		1443	4105		1491		
65	56490	1875	34244	3089	1456	4532		1325		
1861—65	**294402**	**7197**	**147951**	**12238**	**6329**	**19225**		**ca. 7500**		
1866	60221	1929	34659	11310	2330	3244		1656		
67	63874	2257	38684		3485	3811				
68	66132	2385	44347		2732	3774				
69	69851	2324	47407		4727	4573				
70	63980	2324	45754	3780	3429	3999				
1866—70	**324058**	**11219**	**210851**	**15090**	**16703**	**19401**		**ca. 8000**		
1871	58297	2255	45623	6036	3520	5047		3166		**120926**
72	58386	2527	41838		8245	5276		2940		**122230**
73	62755	2901	42314	3378	12627	4544		2993	6664	**138176**
74	70426	3440	46088	4128	12783	4543	8636	3295	9074	**162413**
75	74337	3453	49960	3988	13739	6823	8423	3831	13914	**178468**
1871—75	**324201**	**14576**	**225823**	**17530**	**50914**	**26233**		**16225**		

Zinkproduktion 1876—1901 in Tonnen zu 1000 kg.

	Deutschland	Österreich-Ungarn	Belgien	Rußland	Frankreich	England Einh.	England Fremd.	Spanien	Verein. Staaten	Australien	Italien	Welt
1876	83227	4546	47981	4626	13695	6750	4907	4349	14520			**184601**
77	94996	4585	55923	4635	11881	6384		3780	15281			**197465**
78	94953	4041	61227	3646	13848	6412		3775	17242			**205144**
79	96756	3293	57157	4321	14794	5645		3800	19057			**204823**
80	99646	4310	59880	4390	16332	7279		4221	21080			**217138**
1876—80	**469578**	**20775**	**282168**	**21618**	**70550**	**32470**		**19925**	**87180**			
1881	105478	4731	69800	4542	18509	15192	8468	7032	27225			**260977**
82	113418	5396	72947	4462	18525	16344	10157	7310	30642			**279201**
83	116854	4734	75366	3809	15915	13826	15804	6843	33375			**286515**
84	125276	4536	77487	4313	16884	10081	20157	4295	35585			**288614**
85	129098	3948	80298	4579	15108	9938	14752	4247	36921			**298889**
1881—85	**590124**	**23345**	**375898**	**21705**	**84941**	**65381**	**69338**	**29727**	**163748**			
1886	130854	3843	79246	4190	16132	9036	12536	4327	38696			**298860**
87	130444	3609	80468	3621	16712	9920	10238	5349	45682			**306043**
88	133224	4001	80675	3869	16960	10166	17048	5117	50731	12		**321803**
89	135974	4840	82526	3681	17982	9542	21757	5640	53414	161		**335517**
90	139266	5449	82701	3774	19372	8719	20891	5919	61111	231		**347433**
1886—90	**669762**	**21742**	**405616**	**19135**	**87158**	**47383**	**82470**	**26352**	**249634**	**404**		
1891	139353	5006	85999	3677	20596	9033	20847	5592	72816	238		**363157**
92	139938	5237	91546	4374	20609	9497	21297	5925	76256	452		**375131**
93	142956	5870	95665	4522	22419	9432	19397	5752	69159	350		**375522**
94	143577	6810	97041	5014	23387	8260	24317	5100	67135	278		**379919**
95	150286	6456	107664	5039	24230	6760	23205	5845	74245	320		**404050**
1891—95	**716110**	**29379**	**477915**	**22626**	**111241**	**42982**	**109063**	**28214**	**359611**	**1638**		
1896	153100	6888	113361	6257	35585	7224	18053	6133	70432	368		**417401**
97	150739	6236	116067	5868	38067	7161	16643	6244	91071	561	250	**438907**
98	154181	7227	119671	5664	37155	8711	21225	6031	103514		250	**463629**
99	153155	7192	122843	6331	39274	8837	23385	6184	117644		251	**485096**
1900	155790	6742	119317	5967	36305	9214	21093	5611	111449		247	**471735**
1896—1900	**766965**	**34285**	**591259**	**30087**	**186386**	**41147**	**100399**	**30203**	**494110**	**929**	**998**	
1901	166283	6573							127751		250	506436

Weltproduktion an Zink

in 5jährigen Perioden.

	t
1800—08	1400
1809—15	3764
1816—20	4121
1821—25	33329
1826—30	42807
1831—35	42212
1836—40	77755
1841—45	133634
1846—50	202077
1851—55	297529
1856—60	417165
1861—65	494842
1866—70	605621
1871—75	750154
1876—80	1059264
1881—85	1424207
1886—90	1609252
1891—95	1897779
1896—1900	2276768

1881—1900 jährlich.

	t
1881	260977
82	279201
83	286515
84	288614
85	298889
86	298860
87	306043
88	321803
89	335517
1890	347433
91	363157
92	375131
93	375522
94	379919
95	404050
96	417401
97	438907
98	463629
99	485096
1900	471735
1901	506436

Die Firma Henry R. Merton in London gibt seit mehreren Jahren jährlich Zusammenstellungen über die Zinkproduktion in einzelnen Ländern heraus. Die Gruppierung der Länder ist etwas anders, wie in den vorhergehenden Tabellen, auch weichen die Zahlen meist von den offiziellen Zahlen etwas ab, da die Berechnungen der Firma zum Teil auf Schätzungen beruhen. Ich gebe nachstehend eine ausführliche Tabelle, umgerechnet in metrisches Gewicht, welche die Beiträge der einzelnen Produzenten im Jahre 1901 angibt. In den Mertonschen Angaben sind Rheinland, Belgien und Holland zu einer Gruppe vereinigt, ebenso Frankreich und Spanien, während das schlesische Produktionszentrum für sich allein angegeben wird.

Zinkproduktion 1901 (Tonnen zu 1000 kg).

Frankreich, Spanien, Italien.

	t
Asturienne	21439
Malfidano	3962
St. Amand	2200
Côte d'Or	—
Monteponi	157
	27758

Vereinigte Staaten.

	t
Illinois	38257
Kansas	69261
Missouri	8240
Ost- und Süd-Staaten	6980
Indiana	2057
	124795



Verlag von Wilhelm Knapp,

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig

Rheinland, Belgien, Holland.

	t
Vielle Montagne . . .	73487
Stolberg	18903
Austro-Belge	9571
Dumont Frères . . .	12873
Rhein-Nassau	10002
Soc. de Boom	7036
L. de Laminue . . .	7046
Escombrera Bleyberg .	4745
Grillo	8484
Märk.-Westf. Bergw.-V.	6426
Nouvelle Montagne . .	9103
Berzelius	5329
Biache St. Vaast . . .	3851
Soc. Prayon	12273
Soc. Campine	7981
Schulte, Overpelt . .	5344
	202454

Großbritannien.

	t
Vivian u. Sons . . .	5309
Engl. Crown Spelter Co.	6619
Dillwyn u. Co. . . .	6142
John Lysaght	2840
Swansea Vale Spelter Co.	2154
Villiers Spelter Co. . .	813
Pascoe Grenfell u. Sons	2022
Kenyon u. Co. . . .	396
Diverse	3353
	29648

Schlesien.

	t
Schles. Aktien-Ges. . .	26705
G. v. Giesches Erben .	25497
Herzog v. Ujest (Hohenl.)	24714
Graf H. v. Donnersmarck	17424
Fürst G. H. v. Donnersm.	6690
H. Roth	4643
Oberschles. Eisenbahn .	1488
Königs- u. Laurahütte .	—
Fiskus	152
Oberschles. Eisenind. .	772
	108085

Polen (Rußland) . 6060 t

Österreich.

	t
Sagor	767
Cilli	3089
Siersza u. Niedzieliska .	2474
Trzebinia	1336
	7666

Weltproduktion 1901.

	t
Frankreich, Spanien, Italien .	27758
Vereinigte Staaten	124795
Rheinland, Holland, Belgien .	202454
Großbritannien	29648
Schlesien	108085
Polen	6030
Österreich	7666
	506436

In den meisten der zinkproduzierenden Länder langt die im Lande geförderte Erzmenge nicht aus und es werden große Mengen fremder Erze verhüttet. Deshalb erhält man auch ein ganz anderes Bild, wenn man die Zinkerzgewinnung betrachtet. Es gewannen:

	Algier	Belgien	Deutschland	England	Frankreich	Griechenland
1890 . .	13091	15410	759437	22402	47540	33054
1895 . .	14300	12230	706423	17758	72989	24051
1900 . .	30281	144033	639215	25970	67059	18751

	Italien	Norwegen	Österreich	Spanien	Schweden	Ver. Staaten
1890 . .	110926	3941	32632	81398	61843	—
1895 . .	121197	200	25862	54109	31349	—
1900 . .	139679	379	38243	86158	65159	425000

Während in Europa das Zinkerz fast ausschließlich auf Zinkmetall verarbeitet wird, wobei sich eine gewisse Menge Zinkstaub bildet, findet in Nordamerika eine großartige Zinkoxyd-Erzeugung statt. Von den im Jahre 1900 geförderten 425000 t Zinkerzen wurden 15000 t zur Metallgewinnung, 15000 t zur Zinkoxydfabrikation verwandt und 125000 t wurden nach Europa exportiert. Die Zinkoxydproduktion in Nordamerika betrug:

1880	9000 t	1900	42775 t
1895	14391 „	1901	42266 „

Im Deutschen Reiche betrug 1901:

die Einfuhr	20180 t Zink
die Ausfuhr	53312 „ „
der Verbrauch . . .	133155 „ „

Die Zinkmetall-Produktion hat im Jahre 1901 zugenommen gegen folgende Jahre um

	1900	1897	1892	1887
Welt	5,9 %	14,2 %	36,1 %	64,6 %
Vereinigte Staaten .	1,1 „	39,2 „	59,7 „	169,4 „
Europa	4,2 „	7,8 „	29,8 „	46,1 „

Belgien erhöhte seit 1892 seine Produktion um 37,6 %, Schlesien um 21,2 %.

Deutschland verwalzte von seiner Produktion 1901 77500 t zu Blech.

Zinkpreise.

Seit der Entdeckung der industriellen Wichtigkeit des Zinkes hat der Preis merkwürdige Schwankungen durchgemacht, ganz abweichend von den Preisen anderer Metalle. Während jene eine stetige Abnahme aufweisen, betrug im Jahre 1898 der Preis fast ebensoviel wie 1814 in der Kindheit der Zinkindustrie. Bis 1820 gingen die Preise beständig herunter, 1820 fand die erste Krisis statt, verschiedene Werke gingen ein. Während bis 1815 Indien die Hauptmenge Zink nach Europa geliefert hatte, begann von da ab der Handel mit Asien über Rußland, von 1821 direkt mit Britisch-Indien, wo bald das chinesische Zink vom Markte vertrieben wurde. In Malapane, Friedrichshütte entstanden Walzwerke, wodurch Zink größeren Absatz fand. Durch erhöhte Produktion folgte 1826—30 eine zweite Krisis, welcher auch die Betriebe in England und

Kärnten erlagen, der tiefste Stand betrug 1820 210 ℳ, 1829 180 ℳ pro Tonne. Die folgende ständige Entwickelung wurde nur unterbrochen durch die Finanzkrisen 1853 und 1873 und durch den Krieg 1866 und 1870.

Für das Zink aus den Zinkstühlen der Harzer Öfen berechnet sich nach Angaben von Héron de Villefosse (Mineral-Reichtum 1809, Bd. I. 59) für die Tonne Zink folgender Preis:

1759	1320 ℳ	1800	1920 ℳ
1780	880 „	1807	800 „
1790	960 „		

In Schlesien sind aus dem Anfang des Jahrhunderts nur Zahlen einzelner Jahre bekannt:

	1805	kostet die Tonne	840 ℳ	Karsten.
stieg bis	1808	. . . . auf	1680 „	
betrug dann bis	1814	. immer über	600 „	
	1814	. . . . . .	420 „	
	1815	. . . . . .	400 „	
	1816	. . . . . .	360 „	
	1817	. . . . . .	320 „	
	1818	. . . . . .	320 „	
	1820	. . . . . .	210 „	
	1823	. . . . . .	640 „	Bernardi.
	1823	. . . . . .	510 „	Althans.
	1822—25	. . . . .	600 „	Karsten.

Nachstehende Tabelle gibt die Preise von 1823 an bis 1902 und zwar die Preise auf oberschlesischen Hütten für schlesisches Zink und Londoner Marktpreise für Rohzink (ordinary brands). Die graphische Darstellung der Preisschwankungen findet sich auf Tafel XIV.

Quellen für die Statistik.

Schlesien. 1805—36: Karsten, Archiv; Bernardi, Festschrift, Wilhelmshütte; Althans, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1861. 1836—81: Althans, l. c.; Serlo, Gesch. d. schles. Bergbaues. 1882—92 und 1896—1902: Statistik der Berg- u. Hüttenverwaltungen d. oberschles. Industriebez. 1892 (Oberbergamtspreise). 1893—95: $^1/_4$ Jahresheft zur Statistik des Deutschen Reiches.

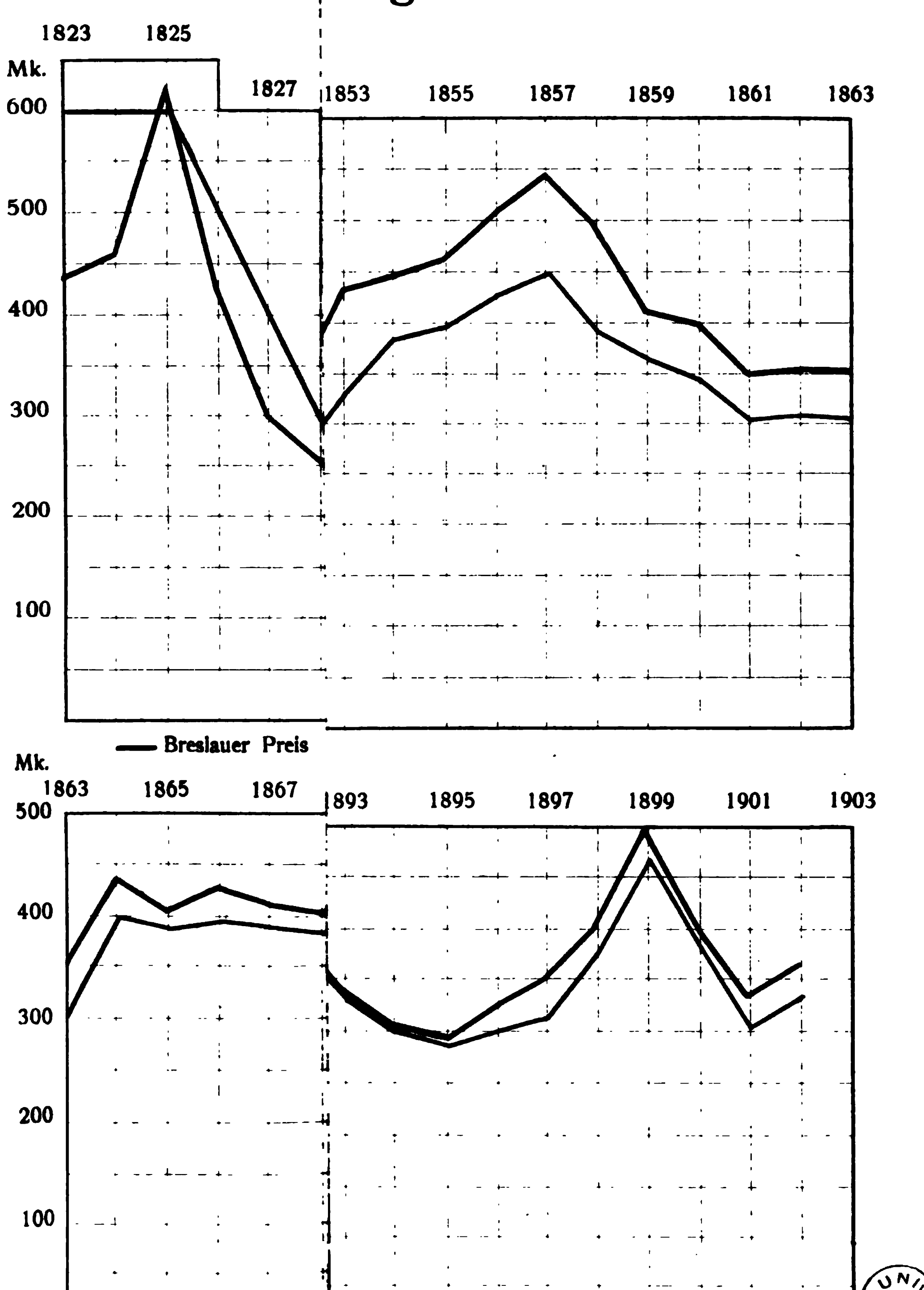
England. 1823—81: Mittelwerte nach Hunt, British Mining, 1884; 1882—1900: Marktber. v. H. Merton, durch statist. Zusammenstell. d. Frankfurter Metallgesellschaft.

Zinkpreise 1823—1902.

Marktpreis in Breslau und London für 1 Tonne zu 1000 kg in Mark.

	Breslau	London		Breslau	London		Breslau	London
1823		442,9						
24	} 600	462,6						
25		629,9						
1823—25	**600**	**511,8**						
1826	fällt be-	428,2	1851	245,6	307,6	1876	431	475,4
27	ständig	300,2	52	264,2	334,7	77	368	428,2
28	bis auf	258,9	53	335,2	430,6	78	322	383,9
29	180	211,7	54	379,1	447,8	79	300	339,6
30	—	201,7	55	393,7	465,1	80	340	378,5
1826—30	**315**	**280,1**	**1851—55**	**323,6**	**397,2**	**1876—80**	**352**	**378,2**
1831	150	206,7	1856	437,1	516,7	1881	304	320,4
32	bleibt	211,6	57	448,1	541,3	82	316	334,4
33	ungefähr	221,5	58	388,6	494,6	83	283	301,7
34	so tief	255,9	59	363,5	413,6	84	267	284,4
35	bis 1835	314,9	60	344,0	404,5	85	253	275,5
1831—35	**230**	**242,1**	**1856—60**	**396,3**	**474,2**	**1881—85**	**287,7**	**303,3**
1836	320,0	388,8	1861	312,7	352,7	1886	256	280,6
37	234,5	300,2	62	315,0	360,7	87	275	299,2
38	242,6	349,4	63	314,0	356,3	88	324	356,0
39	301,2	393,7	64	396,0	435,5	89	359	389,4
40	350,4	428,2	65	382,0	405,5	90	441	457,2
1836—40	**289,5**	**372,1**	**1861—65**	**343,9**	**382,1**	**1886—90**	**347,7**	**356,5**
1841	477,0	628,0	1866	392	431,1	1891	443,0	457,3
42	447,2	492,1	67	389	419,3	92	388,0	410,0
43	377,2	442,9	68	378	399,9	93	336,0	342,5
44	370,0	317,4	69	382	404,1	94	299,1	304,3
45	387,2	366,6	70	349	370,6	95	282,9	287,6
1841—45	**411,7**	**449,4**	**1866—70**	**378**	**402,7**	**1891—95**	**354,6**	**360,3**
1846	325,9	408,5	1871	357	365,7	1896	302,5	326,6
47	311,6	408,5	72	408	447,8	97	317,5	344,3
48	221,9	322,3	73	478	526,6	98	375,0	402,3
49	244,6	307,6	74	423	458,7	99	470,0	489,3
50	255,0	319,9	75	454	477,4	1900	377,5	399,1
1846—50	**271,8**	**353,4**	**1871—75**	**424**	**448,7**	**1896—1900**	**368,5**	**392,3**
						1901	307,5	335,2
						02	342,5	365,0

Zink-Kilogramm in Mark.



Kadmium.

Kadmium gehört zu denjenigen Metallen, welche erst in 19. Jahrhundert entdeckt worden sind. Es wurde 1818 gleichzeitig von mehreren Chemikern aufgefunden.[1]) Stohmeyer hatte aus der chemischen Fabrik Salzgitter ein Zinkkarbonat bezogen, welches einen Stich ins Gelbliche zeigte, ohne daß er jedoch Eisen in dem Material nachweisen konnte. Im Herbst 1817 erkannte er, daß die Farbe von der Beimengung eines fremden Oxydes herrühre, welches sich auch in anderen Sorten Zinkoxyd und Metallzink vorfand. Inzwischen hatte auch Hermann in Schönebeck das neue Metall entdeckt. Er hatte aus Schlesien stammendes Zinkoxyd an eine Apotheke in Magdeburg verkauft, wo dasselbe als arsenhaltig konfisziert wurde. Hermann fand kein Arsen, aber ein neues Metall. Er veröffentlichte seine Entdeckung im Mai 1818. Gleichzeitig hatte Meißner in Halle aus Hermannschem Zinkoxyd, und Karsten in Berlin aus schlesischen Zinkerzen ebenfalls das neue Metall hergestellt. Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Namen ist der von Stohmeyer empfohlene „Kadmium“ beibehalten worden, welcher deshalb gewählt war, weil das Metall sich hauptsächlich im Ofenbruch, Cadmia fornacum, vorfindet.

Vorkommen des Kadmiums.

Kadmium kommt als Schwefelverbindung (Cd S) Greenockit in ganz geringer Menge vor (Bishoptown in Schottland). Die Gewinnung findet nur statt aus Zinkerzen, deren Begleiter es häufig ist, und zwar ist sowohl Galmei wie Blende kadmiumhaltig. Verhältnismäßig reich war der schlesische Galmei in den oberen Teufen (2—5 %), er enthält jetzt nie mehr wie 0,3 %, durchschnittlich nur 0,10 %.[2]) Blenden aus dem sächsischen Erzgebirge enthalten durchschnittlich ebensoviel, Harzer Blenden nichts. Reichere Blenden finden sich in Schottland, Schweden, Finnland, Ungarn, deren Gehalt an Kadmium zwischen 0,3—0,4 % schwankt. In oberschlesischen Steinkohlen finden sich ebenfalls Spuren von Kadmium.

---

1) Kopp, Geschichte der Chemie.

2) Jentsch, Kadmium 1898.

Gewinnung des Kadmiums.

Man kann Kadmium auf nassem und trockenem Wege gewinnen, die technische Herstellung geschieht aber nur auf letzterem. Als Ausgangsmaterial dient der bei der Verhüttung kadmiumhaltiger Zinkerze zuerst in die Vorlage tretende braune Zinkrauch, welcher mehrere Prozente Kadmiumoxyd enthält. Die Herstellung ist eine wiederholte fraktionierte Destillation von Zink und Kadmium. Die Kadmiumgewinnung wurde 1827 zuerst auf der Lydoniahütte in Schlesien ausgeführt und verdankt ihre Entstehung der Ursache, daß Kadmium viel leichter flüchtig ist als Zink und sich so von jenem trennen läßt. Bei Versuchen, das Zink für die Blechfabrikation geeigneter zu machen, verfiel man auf diese Trennung. Die Methode rührt von Menzel und Knaut her; letzterer baute auch auf der Georgshütte 1833 einen neuen Zinkofen mit einer Vorrichtung für die Kadmiumgewinnung. Man benutzte den zuerst übergehenden Zinkstaub bei der Zinkdestillation[1]), welcher 2—6% Kadmium enthielt, vermengte diesen mit Kohle und destillierte in eisernen Retorten bei sehr niederer Temperatur. Die Öfen wichen von den Zinköfen insofern ab, als die Retorte durch den ganzen Ofen hindurchging und von zwei Seiten zugänglich war. Man destillierte 12 Stunden. Von dem in der Vorlage befindlichen fein verteilten Kadmium mit 20% Metall, setzte man 5—6 kg in eine Röhre und destillierte ganz langsam 36 Stunden lang; man benutzte aber nur die in den ersten 24 Stunden übergehenden Produkte und wiederholte die Destillation. Auf diese Weise erhielt man in einem Ofen monatlich 4—5 kg Metall, welches in Stangen gegossen wurde. Diese Herstellungsweise war natürlich sehr teuer. Die Gußeisenretorten mit der Vorlage aus Eisenblech wurden manchmal auch in der Esse der Galmei-Kalzinierräume erhitzt. Viel hat sich im Laufe der Zeit an der Methode der Gewinnung nicht geändert. Da auf den schlesischen Hütten kein Anfangs-Poussière (Zinkstaub) mehr gewonnen wird, so benutzt man jetzt die im ersten Teile der Flugstaubkanäle niedergeschlagenen Oxyde mit einem Kadmiumgehalt von 3—4%, selten 5%, und unterwirft diese, mit Reduktionskohle gemengt, in einer Zinkmuffel der Destillation. Als Vorlage steckt man eine lange konische Blechdüte an, in welcher Kadmium, gemengt mit Kadmiumoxyd, Zink und Zinkoxyd, aufgefangen wird.

---

1) Karstens Archiv 1830.

Das angereicherte Material wird mit Holzkohle vermischt und in kleinen Retorten aus Gußeisen (Lipine) oder Ton (Paulshütte) reduziert. Bei ersteren dient eine lange konische Blechdüte als Vorlage, in welcher sich das Metall in festen Massen ansetzt; die Tonröhren liegen geneigt, haben keine Vorlage; das Metall wird durch ein Stichloch abgelassen und in Stangen gegossen. Erstere fassen 1,25 kg Flugstaub und 5—6 kg Cinder, also ca. 7 kg Einsatz, letztere 15 kg. Auf der Hütte Wilhelmine[1]), welche ca. $^2/_3$ der ganzen Produktion liefert, werden in einem Spezialofen Muffeln von 1,8 m Länge mit 115 kg Oxyden und 17 kg Koks beschickt; die Destillation dauert 22 Stunden. In den konischen Vorlagen sammelt sich Metall und Oxyd, ersteres wird direkt umgeschmolzen, letzteres alle drei Tage in einer kleineren Retorte, welche auf der großen liegt und heißer geht, in derselben Weise reduziert. Das so gewonnene Metall hat 99,5 % Kadmium.

Früher wurde in den 60er Jahren auch in Belgien und im Rheinland etwas Kadmium gewonnen. Die zu Engis in Belgien[2]) angewendete Methode bestand ebenfalls darin, daß in einem belgischen Ofen mit 3 Reihen kleiner gußeiserner Röhren der aus Blenden erhaltene Zinkstaub angereichert und in demselben Ofen später Kadmium reduziert wurde.

Die bei der jetzigen Methode erreichte Ausbeute an Kadmium ist eine sehr schlechte zu nennen; man gewinnt aus dem Staube, wie auf Kunigundenhütte festgestellt wurde, nur 31,26 % des darin enthaltenen Kadmiums; in Engis wurden nur 30,12 % ausgebracht. Es bleiben 21,17 % in den Rückständen, 48,71 % gehen durch Verdampfung verloren. Ein beträchtlicher Teil des Kadmiumoxyds dringt in die Muffelsubstanz ein. Man berechnet, daß die Muffeln Oberschlesiens jährlich 23120 kg Kadmium aufnehmen, dessen Nutzbarmachung ausgeschlossen ist.

Trotz der großen Mängel des trockenen Weges sind bis jetzt Vorschläge für die Gewinnung auf nassem oder elektrolytischem Wege unversucht geblieben.

Früher gelangte Kadmium mit 94,86 % und 86,24 % in den Handel, jetzt sind Marken mit weniger als 99,5 % unverkäuflich.

---

1) Saiger, Mineral Industry 1899.

2) Städtler, J. f. prakt. Chemie 1864.

Kadmium findet nur spärliche technische Verwendung. Hauptsächlich wird es verbraucht zur Herstellung leichtflüssiger Legierungen, als Amalgam für die Zahntechnik, als Malerfarbe in der Form des Sulfides und zur Bereitung von Lot für Aluminium und Zink.

Produktion von Kadmiummetall.

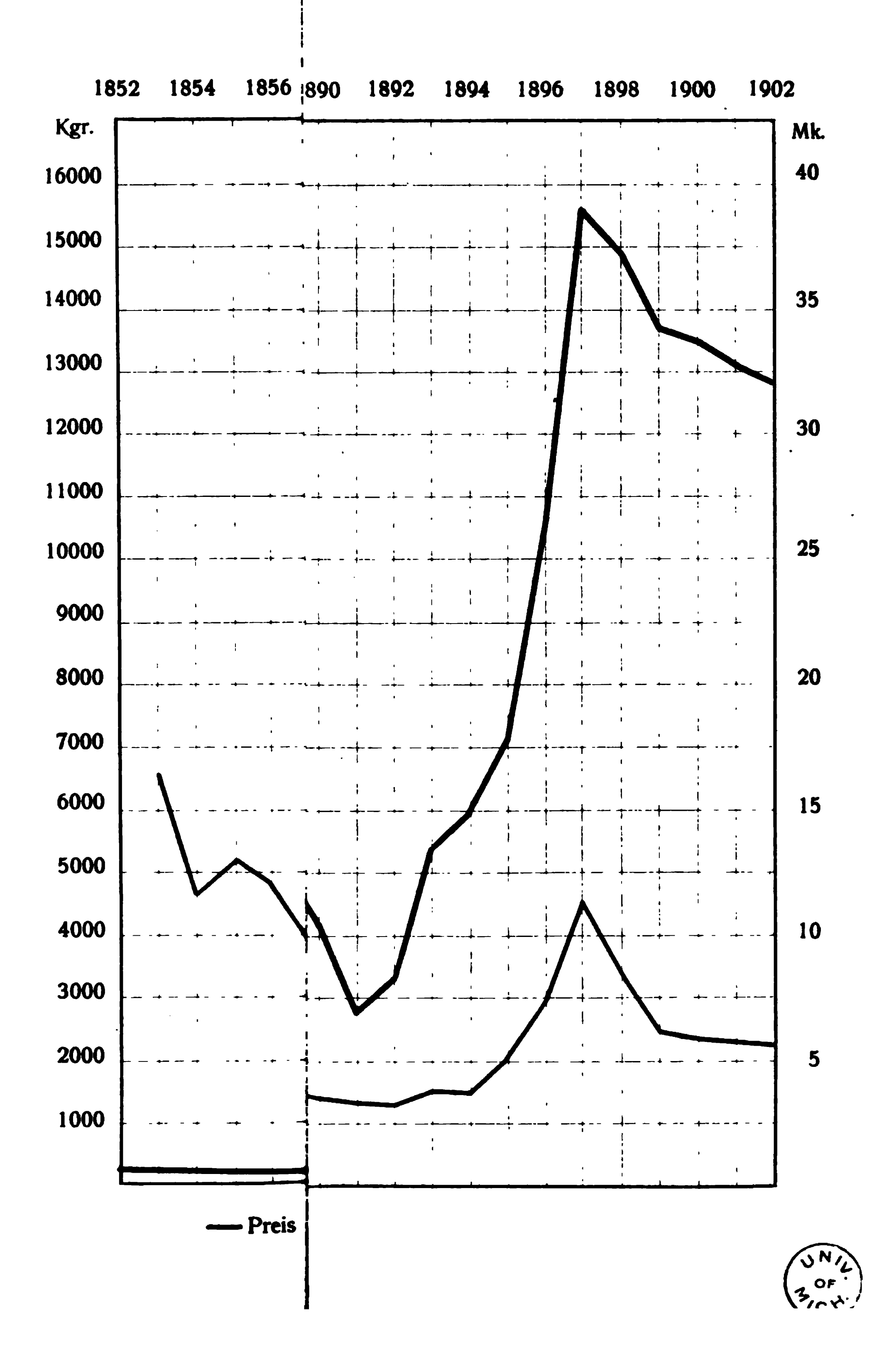
Augenblicklich liefert Schlesien die ganze Weltproduktion. Zeitweilig hat auch in Belgien, Österreich, im Rheinlande eine geringe Kadmiumgewinnung stattgefunden, worüber nur spärliche Nachrichten vorliegen. Auch über die schlesische Produktion fehlen Angaben bis 1852, Karsten gibt wenigstens in seinem Archiv bis 1854 nichts über die preußische Kadmiumproduktion an. Die folgenden Angaben sind der Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen entnommen, sie umfassen die deutsche Kadmiumproduktion von 1852 bis 1901. Diese Zahlen entsprechen demnach auch der Weltproduktion. Belgien lieferte 1864 160 kg, Österreich 1872 66,4 kg, 1873 11,2 kg. Die ganze im letzten halben Jahrhundert erzeugte Weltproduktion beträgt demnach nur 154883 kg.

Deutschlands Kadmiumproduktion 1852—1902 in kg.

	kg		kg		kg		kg		kg
1851	—	1861	101,0	1871	710	1881	3367	1891	2797
52	100,5	62	100,0	72	1480	82	3671	92	3200
53	66,5	63	123,5	73	1070	83	2419	93	5284
54	94,5	64	113,0	74	1260	84	2768	94	6052
55	74,5	65	88,0	75	1920	85	3267	95	7047
1851—55	**336**	**1861—65**	**526**	**1871—75**	**6440**	**1881—85**	**15492**	**1891—95**	**24380**
1856	58,0	1866	69	1876	1780	1886	4964	1896	10667
57	17,0	67	30	77	2020	87	7310	97	15531
58	65,0	68	5	78	2490	88	4794	98	14943
59	57,5	69	—	79	3115	89	5067	99	13608
60	100,5	70	—	80	3327	90	4157	1900	13533
1856—60	**298**	**1866—70**	**104**	**1876—80**	**12732**	**1886—90**	**26292**	**1896—1900**	**68282**
								1901	13144
								1902	12825

Die Produktion des Kadmiums zeigt in den letzten 10 Jahren wie aus der graphischen Aufzeichnung auf Tafel XV deutlich ersichtlich ist, eine bedeutende Zunahme gegen die früheren Jahre, veranlaßt durch den steigenden Verbrauch des Metalles.

amm


1852
1854
1856
1890
1892
1894
1896
1898
1900
1902
Kgr.
Mk.
16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
40
35
30
25
20
15
10
5
Preis

Preise des Kadmiummetalls pro kg 1853—1902.
(Großhandelspreise.)

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1851	—	1861	10,00	1871	29,66	1881	9.20	1891	3,54
52	—	62	12,00	72	40,67	82	8,68	92	3,54
53	15,65	63	10,00	73	21,40	83	8,60	93	4,13
54	12,00	64	11,00	74	15,64	84	8,40	94	4,19
55	12,85	65	11,00	75	16,69	85	7,88	95	5,56
1851—55	**13,50**	**1861—65**	**10,80**	**1871—75**	**24,81**	**1881—85**	**8,51**	**1891—95**	**4,35**
1856	12,00	1866	8,15	1876	13,81	1886	7,40	1896	7,48
57	9,50	67	9,10	77	11.97	87	6,64	97	11,37
58	12,00	68	9,60	78	11,28	88	4.76	98	8.34
59	fehlt	69	fehlt	79	9,23	89	3,80	99	6,27
60	12,00	70	fehlt	80	9,09	90	3,65	1900	6,06
1856—60	**11,38**	**1866—70**	**8,95**	**1876—80**	**11,08**	**1886—90**	**5,12**	**1896—1900**	**7,90**
								1901	5,75
								1902	5,50

Preise nach Z. f. Berg-, Hütten- u. Sal.-Wesen und Statistik des Oberschles. Berg- u. Hütten-Vereins.

Die Preise schwanken je nach dem Bedarfe. Den höchsten Preisstand erreichte das Metall im Jahre 1872 mit 40,67 ℳ, den niedrigsten 1891—92 mit 3,54 ℳ. Durch die in dieser Zeit aufgekommene Elektroplattierung und der Verwendung zu Legierungen stiegen die Preise wieder und erreichten im Juli 1897 den höchsten Stand mit 21,50 ℳ. Infolgedessen führten mehrere Werke die Kadmiumgewinnung wieder ein. Wir sehen deshalb auf Tafel XV um diese Zeit auch den großen Aufschwung der Produktion.

Infolge der Seltenheit des Erzes sind solche Produktionsmengen wie bei anderen Metallen beim Kadmium ganz unmöglich.

Nickel.

Geschichtliches.

Es sind noch nicht 100 Jahre her, daß das heute technisch so wichtige Nickelmetall hüttenmännisch gewonnen wird.

Während das dem Nickel so nahe verwandte Kobalt schon Ende des 15. Jahrhunderts, wenigstens in den Eigenschaften seiner Erze und der schön blau gefärbten Verbindung, der Smalte, bekannt war, wußte man vom Nickel bis Anfang des 18. Jahrhunderts so gut wie nichts. Wohl hatten die sächsischen Bergleute öfter Rotnickelkies in Händen gehabt, sie hielten denselben aber für ein Kupfererz. Da es ihnen nun auf keine Weise gelingen wollte Kupfer aus diesem Erze zu erschmelzen, so belegten sie das Mineral mit dem Schimpfnamen Kupfernickel. Das Wort Nickel soll sich vom niederdeutschen Wort: nikker, d. h. Teufel, ableiten. Dieses Kupfernickels gedenkt zuerst Hiärne 1694. Spätere Mineralogen und Metallurgen (Linke, Cramer, Henkel) hielten an der Ansicht fest, das Mineral sei ein Kupfererz, verwachsen mit Kobalt, Eisen oder Arsenik. Erst 1751 zeigte Cronstedt in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie, daß in den Kobaltgruben von Helsingland Erze vorkommen, welche einen grünen Vitriol lieferten, aus dem sich ein weißes, hartes, sprödes Metall gewinnen lasse. Da 1735 schon Brand im Kobalterz ein neues Metall nachgewiesen hatte, das Kobalt, welchem allein die Eigenschaft das Glas blau zu färben zuzuschreiben sei, so machte Cronstedt darauf aufmerksam, daß das von ihm gefundene Metall das Glas nicht blau, sondern braun färbe. Das neue Metall enthalte etwas Eisen und Kobalt, aber kein Kupfer. 1754 teilte Cronstedt weiter mit, daß dieses Halbmetall am reichlichsten im Kupfernickel vorkomme, und daß er deshalb das neue Metall „Nickel“ nennen wolle. Im Freiberger Kupfernickel fand er Arsen, Nickel, Schwefel und Eisen. Er zeigte weiter, daß die sogenannte Speise bei der Smaltebereitung, welche sich am Boden der Hafen absetzte, zum größten Teil aus Nickel bestehe, verunreinigt mit Kobalt, Eisen, Arsen, und daß sie keineswegs „ein verbrannter Kobalt“ sei, „der seine Seele verloren habe“. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes weißes Metall; das Kupfernickelerz trage den Namen Kupfer mit Unrecht, da die charakteristische Eigenschaft des Nickels nicht von der Kupferbeimengung abzuleiten sei. Das Nickel sei also keine Legierung, sondern ein eigentümliches Halbmetall. 1775 veröffent-

lichte Bergmann[1]) eine Arbeit über das Nickel, in welcher er nachwies, daß Cronstedt das regulinische Metall in sehr unreinem Zustande erhalten habe. Bergmann hatte mit großer Ausdauer das Nickelmetall gereinigt, hielt es aber immer noch für eisenhaltig, da es stets den Magneten anzog. Er erklärte es für ein dem Eisen sehr ähnliches Metall, welches jedoch als ein eigentümliches betrachtet werden müsse. J. B. Richter gelang es erst 1804 das Nickel ganz rein herzustellen.

Man darf nun nicht annehmen, daß Nickelmetall erst in Gebrauch gekommen wäre, nachdem Cronstedt dasselbe als Metall erkannt hatte. So teilt z. B. Flight[2]) mit, daß ein Teil der Münzen, welche Euthydemus, König von Baktrien, um das Jahr 235 v. Chr. schlagen ließ, aus einer Legierung von 77,58% Kupfer, 20,94% Nickel, 1,05% Eisen, 0,54% Kobalt, 0,04% Zinn, 0,09% Schwefel mit Spuren von Silber bestanden. Die Legierung ähnelte also in ihrer Zusammensetzung unseren jetzigen deutschen Reichsnickelmünzen. Ferner wurden schon um die Mitte des 18. Jahrhunderts an einigen Stellen in Thüringen Kupfernickellegierungen verarbeitet, ohne daß man deren Zusammensetzung kannte. Lange vorher aber schon brachten die Chinesen eine weiße Legierung nach Europa, die den Namen „Pakfong" oder „Weißkupfer" führte und welche, wie sich später herausstellte, aus Nickel, Kupfer und Zink bestand, also eine Art Neusilber oder Argentan war. In dieser Legierung wies zuerst Engström[3]) 1776 Nickel nach. Er fand, daß sich die Legierung aus Kupfer, Nickel, Zink zusammensetze, und zwar im Verhältnis von 5:7:7. Nach ihm beschäftigte sich Sven Rinman, der ebenfalls Stücke der Legierung sich verschafft hatte, mit der Untersuchung der Legierung. Die Mitteilungen erschienen 1782 in Stockholm.[4]) Er fand Kupfer, Zink, Nickel, Eisen. Rinman versuchte zuerst die Legierung aus ihren Bestandteilen herzustellen, er erhielt aber nur ein ungeschmeidiges Produkt, da er unreines, arsenhaltiges Nickel verwandt hatte. Beide Untersuchungen gerieten in Vergessenheit. Nach Angabe Engströms kam in China das Weißkupfer in Form dreieckiger Ringe von 24—27 cm Umfang und 3½ cm Stärke aus dem Innern des Landes nach der Küste und wurde in Kanton mit Zink versetzt und verarbeitet. Es gab mehrere Sorten; die Aus-

1) Dissertatio de niccolo. Opuscul. 2, 3, 4.

2) Pogg. Annal. 139, 507.

3) Abh. d. Akad. d. Wiss. Stockh. B. 37 p. 35.

4) Försöck till Järnets Historia.

fuhr der nickelreicheren weißen war verboten. Das Weißkupfer wurde direkt aus Erzen gewonnen. Um 1820 herum hatte **Hawison** aus China ein Becken und einen Krug von Weißkupfer mitgebracht, die an Ort und Stelle ein Viertel ihres Gewichtes an Silber gekostet hatten. Fyfe[1]) in Edinburg analysierte die Legierung und fand 40,4 % Kupfer, 25,4 % Zink, 31,6 % Nickel und 2,6 % Eisen. Hierdurch angeregt ließ der Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Berlin Versuche zur Herstellung der Legierung machen und setzte 1823 einen Preis von 200 Talern und die goldene Denkmünze aus für die Erfindung einer dem zwölflötigen Silber ähnlichen Legierung, die aber nur ein Sechstel davon kosten durfte, dabei wurde noch die Errichtung einer Fabrik in Preußen verlangt. Der Preis scheint nicht zur Verteilung gekommen zu sein.

Herbst 1823 hatte Keferstein[2]) auf der Naturforscherversammlung in Halle mitgeteilt, daß man in Suhl und Umgegend seit ungefähr 1740—60 Weißkupfer zu Gewehrgarnituren verarbeite. Das Ausgangsmaterial seien alte Kupferhüttenschlacken, die man zwischen Unterneubrunn und Ernstthal im Hilburghausischen aus einer Schleuse fische. Brandes[3]) ermittelte in den in der Schlacke eingeschlossenen Metallkörnern 88 % Kupfer, 8,75 % Nickel, 0,75 % Schwefel. Das Material sei so selten geworden, daß man das Pfund mit 6 ℳ bezahle. Diese Kupfernickellegierung wurde in Suhl zweifellos weiter noch mit Zink versetzt. Lehmann[4]) hatte 1761 schon angegeben, daß man im Saalfeldischen „grüne koboldische Kupfererze" verhütte, „die davon gemachten Kupfer sind aber nur glimmrig und spröde, so daß sie zu nichts als zu Stückmessing gebraucht werden." Also auch hier stellte man unbewußt Neusilber her.

Anfang 1823 war es nun E. A. Geitner[5]) in Schneeberg gelungen, eine geschmeidige, weiße Legierung aus Kupfer, Nickel und Zink von stets gleicher Zusammensetzung herzustellen, aus welcher er sofort Gebrauchsgegenstände herstellte. Anfang 1824 brachte er Metall und Bleche in den Handel und ließ fabrikmäßig Gebrauchsgegenstände daraus verfertigen. Die Gebr. Henninger in Berlin bezogen Ende 1824 noch größere Posten „Argentan" (Name des

1) Edinb. philos. J. 1822, Juli. Schweiggers J. d. Chem. u. Phys. 1822. 36. 185.

2) Schweiggers J. d. Chemie u. Phys. 39, 17.

3) Schweiggers J. d. Chemie u. Phys. 36, 19.

4) Cadmologia oder Geschichte des Farbenkoboldt.

5) Neumann, Anfänge der Neusilberindustrie, Z. f. angew. Chem. 1903.

Geitnerschen Metalles) von Geitner, die Neusilberfabrikation in Berlin kann demnach erst 1825 begonnen haben. Die Sächsische Regierung verbot zunächst die Verfertigung von Löffeln, Koch- und Speisegeräten aus diesem Metall. Das Pfund kostete roh 9 ℳ. Geitner verwandte anfangs als nickelhaltiges Ausgangsmaterial Kobaltspeise; er errichtete aber später eine eigne Nickelhütte in Ungarn. Nickel wurde bis dahin nur als Nebenprodukt bei der Smaltebereitung gewonnen. Geitner ist der erste, der Nickelmetall hüttenmännisch direkt gewann. Thénard gibt noch 1824 in seinem „Traité de Chimie“ an, von Nickel werde kein Gebrauch gemacht. 1825 errichtete v. Gersdorff in Wien eine Neusilberfabrik, er gründete auch eine Nickelhütte bei Gloggnitz, die 1847 nach Schladming verlegt wurde. v. Gersdorff verkaufte das Pfund Nickel mit 14 ℳ.[1])

Nach Angabe von Berzelius[2]) habe Gahn um dieselbe Zeit (1825/26) eine Fabrikation von Pakfong bei Fahlun gegründet, wo er nickelhaltige Schwefelkiese gefunden hatte.

Bis Mitte vorigen Jahrhunderts war Deutschland und Österreich der Hauptsitz der Nickelindustrie. In Nordamerika begann die Nickelerzeugung erst 1863 durch J. Wharton in Philadelphia.

Zunächst benutzte man ausschließlich arsenhaltige Nickelerze, später die nickelhaltigen arsenfreien Schwefelerze des Schwarzwaldes und die von Gladenbach in Hessen. Im Jahre 1838 fand Berzelius Nickel in den Pyrrhotiten und Pyriten von Klefra bei Alsheda in Schweden, die sofort bergmännisch gewonnen wurden. Die Verhüttung dieser Erze gelang in zufriedenstellender Weise jedoch erst 1858. Die Gewinnung von Nickelerzen in Norwegen zu Espedal und Ringerike begann 1847—50. In Amerika förderte Shet Hunt schon 1818 Kobalt-Nickelerze auf den Chathamgruben in Connecticut. Das Hauptvorkommen für Nickelerze in den Vereinigten Staaten bildete jedoch die Lancaster-Gapgrube in Pennsylvanien, welche schon seit 1718 auf Kupfer abgebaut wurde; man fand hier ein Mineral „Mundic“, welches erst 1853 als Nickelerz erkannt wurde. Die zur Verarbeitung dieser Erze errichteten Schmelzhütten in Philadelphia und die Raffinerie in Camden bei Philadelphia lieferten nicht nur das Material für die amerikanischen Münzen, sondern auch für den Export. Die sehr flott betriebene Grube, welche 1860 40—50 t, 1870 70—90 t

---

1) Pogg Annalen. 1826. 8, 103.
2) Lehrb. d. Chemie 1826. II. 331.

Nickel lieferte, kam vor einigen Jahren zum Erliegen, wodurch die Produktion Amerikas an Nickel aus eigenen Erzen auf ein paar Tonnen heruntergegangen ist.

Einen Aufschwung nahm die Nickelgewinnung erst, als durch Verwendung des Nickels zu Münzzwecken dem Metall ein größeres Absatzgebiet eröffnet wurde. 1850 begann die Schweiz Münzen aus einer Legierung von Kupfer und Zink mit 10 % Nickel und etwas Silber in Umlauf zu setzen, welche sich jedoch nicht bewährten. 1857 folgte Nordamerika, 1860 Belgien, 1872 Brasilien, 1873 Deutschland, dann noch eine Reihe anderer Länder, welche alle Legierungen von 25 % Nickel und 75 % Kupfer verwenden. Österreich-Ungarn prägt seit 1892 10- und 20-Hellerstücke aus reinem Nickel (97,37 % Nickel, 1,30 % Kobalt, 0,32 % Kupfer, 0,80 % Eisen, 0,07 % Kohlenstoff), welche den Münzen aus der Kupfer-Nickellegierung weit vorzuziehen sein sollen. Infolge der Einführung der Nickelmünzen entstand eine große Nachfrage nach dem Metall. Es war deshalb von großer Bedeutung für die Nickelindustrie, daß F. Garnier 1876 in Neucaledonien eine großartige Nickelerzlagerstätte auffand, bestehend aus Magnesia-Nickelsilikat mit 8—10 % Nickel; die Erze enthalten Spuren von Kobalt, sind dagegen frei von Arsen und Schwefel. Durch Ausbeutung dieses reichen Vorkommens erreichte die Weltproduktion 1882 circa 1000 t. Im Jahre 1881 fand man Nickelsilikatlager in Oregon und 1884 in Nevada. Besonderes Aufsehen erregte die Auffindung der unerschöpflichen Vorkommen von nickelhaltigen Erzen in den Distrikten von Algoma und Nipissing in der Provinz Ontario, Canada. Seit 1848 förderte man dort bereits Kupfererze. Muray erwähnt auch schon 1856 das Vorkommen eines schmutzig grünen Trappgesteins bei Sudbury, dessen Analyse geringe Mengen Kupfer und Nickel ergab; die großartige Lagerstätte wurde aber erst 1883 aufgedeckt, als beim Eisenbahnbau der Durchstich eines Hügels vorgenommen wurde. Im Frühjahr 1886 eröffnete die Canadian-Copper-Company eine Reihe Gruben und baute 1888 die ersten Schmelzhütten; bald folgten andere Gesellschaften. Die Nickelgewinnung in den Sudbury-Gruben nahm einen so riesigen Aufschwung, daß sie schon 1891 über 2000 t Metall lieferten, während die Weltproduktion noch nicht 5000 t betrug. Zehn Jahr früher betrug die Gesamt-Nickelproduktion nur ungefähr ein Achtel davon. Vor Auffindung der beiden großen Lagerstätten lieferte Deutschland fast die Hälfte der Weltproduktion. Diese Ontario- und Sudbury-Erze sind nickelhaltige Magnetkiese mit 3 % Nickel und etwas über 3 % Kupfer.

Auf der Skandinavischen Halbinsel begann der Grubenbetrieb auf Nickelerze in Schweden zu Klefva 1838—40, in Norwegen zu Espedal und Ringerike 1847—50. Anfang bis Mitte der 70er Jahre erhob sich die norwegische Produktion zu ziemlicher Höhe, erreichte 1876 ihren Höhepunkt mit ca. 450 t Nickelmetall, ging aber dann unter den ungünstigen Konjunkturen rückwärts. In Schweden sind die Lager scheinbar praktisch erschöpft; Hauptorte waren Klefva und Sågmyra. Italien hat Nickelerze am Monte Rosa; hier wurden 1870 Erze mit ca. 54 t Nickel gewonnen; die Gruben sind eingegangen. In England wurden aus einer Grube in Wales 1882 und 1883 ein paar Tonnen Erz gewonnen. In Spanien gewann man 1875—78 etwas Erz. Auch in Rußland sind im Ural Nickelerze bekannt bei Rewdinsk und in Dagestan, ersterer Ort lieferte 1873—77 57,3 t Nickel.

In Deutschland liefert das sächsische Erzgebirge einen großen Teil des Nickels; zeitweilig fand auch Gewinnung in andern Bergrevieren statt, so wurden Erze gewonnen namentlich in Nassau 1843—73 im Revier Dillenburg 10233 t, Wetzlar 1874—77 1067 t, Deutz 1853—69 116 t, Siegerland 1840—84 115 t. Im Jahre 1877 lieferten zur Produktion von Preußen die Viktoriahütte zu Naumburg (Schlesien) 38,5 t, Fleitmann & Witte, Iserlohn 29 t, Basse & Selve, Altena 5,5 t, Aurorahütte, Nassau 2,5 t. Jetzt ist Basse & Selve der größte Produzent in Deutschland. Seit 1901 wird auch bei Frankenstein in Schlesien Nickel hüttenmännisch gewonnen.

Die großen Lieferungen der Canadischen Gruben fallen zeitlich merkwürdigerweise fast zusammen mit der lebhaften Nachfrage nach Nickel für die Herstellung von Nickel-Stahl-Panzern. Die ersten Versuche mit künstlichen Nickeleisenlegierungen hatte Faraday 1820 angestellt; in die Praxis eingeführt wurden die Eisennickellegierungen durch Fabrikant Wolf in Schweinfurt im Jahre 1832. Phil. Thurber aus Detroit hatte aus nickelhaltigem Limonit von Marquette Nickeleisenlegierungen hergestellt, deren Festigkeitseigenschaften auf der Ausstellung von New-York (1853) großes Aufsehen erregten. 1888 machte man in Frankreich Nickelzusätze zu Tiegelstahl, in England zu Martinstahl. 1890 fand zu Annapolis eine Beschießung verschiedener Panzerplatten statt, wobei jene von Creuzot gelieferten Nickelstahlpanzerplatten den Sieg über die französischen und englischen Compoundpanzerplatten davontrugen. Daraufhin kaufte die amerikanische Regierung zu Marinezwecken für 4 Mill. Mark Nickelerze und Nickelsteine auf. Es entstand eine großartige Fabrikation von Nickelstahlpanzerplatten auf den Bethlehem- und Homestead-

Stahlwerken bei Pittsburg. Die von Krupp gelieferten Nickelstahlplatten stellten bei Beschießungen 1894 und 1895 alle bisherigen Leistungen in den Schatten. Damit hat das Nickel ein dauerndes Absatzgebiet gefunden. Außer zu den bereits erwähnten Münzzwecken (Deutschland brauchte dafür 1874—76 380 t und Frankreich stellte für Münzzecke 1872 876 t her) findet Nickel hauptsächlich Verwendung für Neusilber, für Vernickelung und neuerdings zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen aus Reinnickel.

Vorkommen der Nickelerze.

Nickel findet sich in der Natur nur in Verbindung mit anderen Elementen, dabei tritt es entweder als vorwaltender Bestandteil auf, in den eigentlichen Nickelerzen, oder als Nebenbestandteil oder Beimengung bei anderen Erzen. Für die Nickelgewinnung sind beide Arten von Bedeutung.

Anfänglich wurden zur Nickeldarstellung nur arsenhaltige Erze verwendet, darunter hauptsächlich Kupfernickel, Rotnickelkies oder Nickelin (NiAs) mit 43,5 % Nickel, in welchem öfter ein Teil des Nickels durch Kobalt und Eisen, ein Teil des Arsens durch Antimon ersetzt ist. Diese Erze finden bezw. fanden sich in Deutschland (Riechelsdorf, Olpe, Sangerhausen, Kamsdorf, Schneeberg, Annaberg, Harzgerode, Wittichen), in Österreich-Ungarn (Schladming, Leogang, Dobschau), in Frankreich, England und Schottland. Auf denselben Lagerstätten kommt auch meist Weißnickelkies ($NiAs_2$) vor, welcher 28,2 % Nickel und 71,8 % Arsen enthält. Weniger wichtig ist das Antimonnickel (Breithauptit) NiSb (St. Andreasberg), der Nickelantimonglanz (Ullmannit) $NiSb_2 + NiAs_2$ (Siegen) und der Nickelarsenglanz (Gersdorffit) $NiAs_2 + NiS_2$ (Siegen, Schladming, Harzgerode), ebenso die in oberen Teufen der Lagerstätten vorkommenden Annabergit, Nickelblüte, Nickelocker ($Ni_3As_2O_8 + 8H_2O$) und der Moresonit oder Nickelvitriol ($NiSO_4 + 7H_2O$). Der Millerit oder Haarkies (NiS) mit 64,5 % Nickel findet sich öfter als innige Beimengung von Pyriten und Kupferkiesen (Nanzenbach bei Dillenburg, Gapgrube in Pennsylvanien, Sudbury in Canada, Arkansas), welche Material für die Verhüttung bilden. Unter den wirklichen Nickelerzen bildet augenblicklich das Hauptmaterial für die Nickelgewinnung der Garnierit, ein wasserhaltiges Nickel-Magnesiasilikat, welches durch Garnier auf der Insel Neu-Caledonien entdeckt wurde. Das Erz bildet die Ausfüllung von Klüften und Höhlungen eines aus Enstatit entstandenen Serpentins und ist begleitet von Magnesiasilikaten, Chrysopras,

Magnetit und Chromit. Der Nickelgehalt steigt bis 40%, beträgt aber in den letzten Jahren durchschnittlich nur 7—8%. Ähnlich zusammengesetzt sind die Erze von Rewdansk im Ural. Von Bedeutung sind ferner die nickelhaltigen Pyrite und Kupferkiese (Dillenburger Erze mit 5% Ni und 5% Cu, Gladenbacher, und solche von St. Blasien im Schwarzwalde mit 2—2½% Ni und ¾% Cu), besonders aber die nickelhaltigen Magnetkiese. Diese finden sich in Schweden (Klefva 1½% Ni, Sagmyra 0,5—0,8% Ni, Fahlun, Smaland), in Norwegen (Langesund, Ringeriges Nickelwerk 0,42—1,75% Ni, Krageröe, 1¾% Ni, Moss, Snarum), in Piemont (Varallo), in Pennsylvanien (Lancaster Gap-Mine), Massachusetts und Oregon, und in ganz besonders ausgedehntem Maße bei Sudbury in Canada. Hier finden sich die Magnetkiese in großen linsenförmigen Ausscheidungen in Grünsteinzügen zwischen Laurentischen und Huronischen Schichten; sie enthalten 1½—9% Nickel, im Durchschnitt jedoch nur 3%, neben 3% Kupfer. Diese Magnetkiese bilden gegenwärtig neben dem Garnierit das Hauptmaterial für die Nickelgewinnung. — Zu Dobschau in Ungarn und zu Schladming in Steiermark wurden nickelhaltige Arsenkiese mit 1—17% bezw. 11% Nickel verhüttet.

Gewinnung des Nickels.

Die Gewinnungsmethoden des Nickels müssen von einander abweichen, je nachdem die eine oder andere Art der Erze oder Hüttenprodukte (Speisen) zur Verarbeitung gelangt. Direkt auf Metall können nur die oxydischen Erze verschmolzen werden, dagegen muß das Nickel aus arsen- und schwefelhaltigen Erzen erst in einem Stein oder einer Speise konzentriert werden, diese wird dann auf trocknem Wege raffiniert, oder das Nickel wird auf nassem Wege ausgezogen.

Die ersten Gewinnungsmethoden waren ganz dem Kupferhüttenprozesse nachgebildet. So wurden auch die 1838 von Berzelius bei Klefva (Schweden) aufgefundenen nickelhaltigen Magnetkiese, welche nur 1—2% Nickel enthielten, nach ganz ähnlichen Methoden verhüttet, wie sie in Fahlun beim Kupferhüttenprozeß in Verwendung waren.[1]) Man erhielt dabei ein Produkt, welches viel Ähnlichkeit mit den bei der Kupfersteinarbeit im Hochofen erhaltenen Eisensauen hatte; es enthielt Kupfer, Eisen, Nickel (5—7%), manchmal auch Schwefel. Dieses Produkt wurde in Garherden mit Quarz verschmolzen, die Eisensilikatschlacke abgelassen, der Prozeß mit

1) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1851. 93.

der erkalteten ausgebrochenen Sau öfter wiederholt, bis schließlich ein Produkt mit 70—80 % Nickel, 22—28 % Kupfer, 1 ½—2 ½ Eisen entstand, welches granuliert und verkauft wurde. Die Methode bedingte jedoch großen Metallverlust und großen Kohlenaufwand. Man hatte in dieser Weise 1838—1848 aus 4800 t nickelhaltigen Magnetkiesen nur 96 t Nickelmetall erhalten. Deshalb wurde 1849—51 von Bredberg eine andere Methode ausgearbeitet. Man röstete jetzt in Haufen, aber so, daß nicht aller Schwefel abgeröstet wurde, verschmolz das geröstete Erz im Hochofen und erhielt dabei mit der Hälfte Brennstoff die dreifache Menge Stein (mit 6 % Nickel). Der Stein wurde pulverförmig zerkleinert, im Röstofen auf eisernen Platten abgeröstet und im Schachtofen mit Quarz und Schlacke eingeschmolzen. Durch wiederholtes Anreicherungs- oder Konzentrationsschmelzen erzielte man einen Stein mit über 50 % Nickel, welcher reicher war wie die sächsische Speise. Dieser Konzentrationsstein war für Neusilberfabriken verkäuflich. Bei diesem Prozesse war die Eisensaubildung ganz verschwunden. Der Betrieb in Klefva ist jetzt eingestellt.

Als man nickelhaltige Schwefelmetalle ohne Arsen bei Gladenbach im Großherzogtum Hessen und bei St. Blasien im Schwarzwalde gefunden hatte, begann man die Verhüttung derselben auf der Aurorahütte bei Gladenbach. Der Betrieb gestaltete sich Anfang der fünfziger Jahre wie folgt:[1] Die zu verschmelzenden Erze hielten im Durchschnitt 1,7 % Nickel, 3,4 % Kupfer, 40,7 % Eisen, 48,8 % Schwefel. Der Hüttenprozeß wurde wie der Kupferprozeß geführt und bestand in Erzschmelzen, Konzentrationsschmelzen und Verblasen des konzentrierten Steines. Man schmolz die Erze in Krumm- oder Schachtöfen, wie sie auf Kupferhütten üblich waren; diese waren 38—45 cm breit und 90 cm tief und hatten nur eine Düse. Das Erz wurde mit Koks und Schlacken vom Konzentrationsschmelzen durchgesetzt. Es fiel Rohstein und Schlacke, letztere wurde abgezogen, der Stein mit Wasser gelöscht. Der noch sehr schwefelhaltige Stein wurde geröstet und im Krummofen mit Koks und Schlacken auf Konzentrationsstein verschmolzen. Der letztere enthielt 35,5 % Nickel, 0,6 % Kobalt, 26,6 % Kupfer, 26 % Eisen und 11 % Schwefel. Das Verblasen dieses Steines geschah mit starker Gebläseluft in offenem Feuer in Garherden der Kupferhütten, nur daß diese für die Nickelverarbeitung noch einen Vorherd hatten. Das Eisen wurde durch mehrmaliges Schmelzen oxydiert und ging in die Schlacke.

1) Ed. Ebermayer. Dissert. Göttingen 1855.

Der abgestochene Stein enthielt 60 % Nickel, wenig Schwefel, der Rest war Kupfer. Diese Legierung ging an die Neusilberfabrik in Cassel.

Eine der bedeutendsten Hütten für die Kupfernickeldarstellung war die Isabellenhütte bei Dillenburg in Nassau.[1] Die Verfolgung der dort vorgenommenen Betriebsänderungen gibt ein gutes Bild der Fortschritte der Nickelerzeugung. 1843 begann die Verarbeitung geschwefelter Nickelerze, man produzierte Nickelstein, den man von 1845 ab auf Nickelspeise verarbeitete, welche verkauft wurde. Von 1848 ab wurde jedoch metallisches Nickel hergestellt, seit 1857 fand Kupfer-Nickeldarstellung statt und 1860 wurde der nasse Weg ganz aufgegeben. Die größte Produktion zwischen 1843—60 war 3 t, die kleinste 0,7 t im Jahre. Die nickelhaltigen Schwefel- und Kupferkiese wurden geröstet, auf Rohstein verschmolzen, dieser mehrmals konzentriert. Von 1848—57 wurde der Konzentrationsstein gepulvert, im Flammofen geröstet, die entstandenen Oxyde mit Schwefelsäure zum Brei angerührt, die Masse im Flammofen getrocknet, um Ferrosulfat in Oxyd zu verwandeln und überschüssige Säure zu entfernen. Die Masse wurde mit Wasser gelaugt, Eisen mit Kalk gefällt, dann in der abgezogenen Lauge der größte Teil des Kupfers ausgeschieden. Die Lösung wurde aufgekocht, der Rest des Kupfers und ein Teil des Nickels mit kohlensaurem Kalk ausgefällt, schließlich das Nickel mit Kalkmilch als Hydroxyd niedergeschlagen, wobei jedoch Gips mit in den Niederschlag ging (5—10 %). Man glühte den Niederschlag in Tiegeln, um den Gips unschädlich zu machen, weil das Metall sonst schwefelhaltig wurde, laugte mit Salzsäure den Kalk aus der geglühten Masse aus, mengte das Nickeloxyd mit Kohle, zerschnitt die Masse in Würfel und reduzierte das Metall in Tiegeln im Flammofen bei Weißglut. Das Produkt hatte 98,29 % Nickel, 0,24 % Kupfer, 0,81 % Eisen. Da es Mitte der 50er Jahre von Schweden aus üblich geworden war, für die Neusilberfabrikation anstatt Rein-Nickel die Kupfer-Nickellegierung zu verwenden, so wurde der umständliche Betrieb etwas geändert. 1857—1860 wurde der Rohstein konzentriert, aus dem Konzentrationsstein durch oxydierendes Schmelzen ein sogenannter raffinierter Stein mit 35 % Nickel, 43 % Kupfer, 2 % Eisen, 20 % Schwefel hergestellt. Der gepulverte Stein wurde im Flammofen geröstet, die Oxyde mit Salzsäure behandelt, wobei zunächst nur Kupfer und Nickel in Lösung gingen, welche mit Kalkmilch ausgefällt wurden. Der Niederschlag wurde (jetzt ohne Soda)

---

1) Schnabel. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen 1865. 105.

geglüht, wodurch die Oxyde in Salzsäure, mit welcher man den entstandenen Gips auszog, unlöslich wurden, und auf Kupfernickel verarbeitet. Der Rückstand der ersten Salzsäurelaugerei wurde dann weiter mit Schwefelsäure ausgezogen, wodurch Kupfer, Nickel und Eisen in Lösung gingen, welche in ähnlicher Weise, wie vorher, voneinander getrennt wurden. Man erhielt Würfelnickel mit 96,29 % Nickel, 0,41 % Kupfer, 0,98 % Eisen. Kupfernickel wurde im Garherd eingeschmolzen und in Scheiben gerissen verkauft, es enthielt 66 % Kupfer, 33 % Nickel, 0,7 % Eisen und 0,3 % Schwefel.

Seit 1860 wurde der nasse Weg ganz aufgegeben. Seit dieser Zeit wurden die Erze in Kilns geröstet und in Hochöfen, welche ihrer Höhe nach Krummöfen, ihrer Zustellung nach Spuröfen waren, mit Schlacken verschmolzen; weiter wurde der in Flammöfen geröstete Rohstein auf Konzentrationsstein verschmolzen, dieser durch oxydierendes Schmelzen im Garherd und Zusatz von Kieselsäure, oder durch Verblasearbeit vom Eisen befreit. Die Entschwefelung geschah auf Aurorahütte durch Totrösten im Flammofen, die Reduktion der Oxyde im Schachtofen (Tiegelofen).

Etwas anders gestaltet sich die Verhüttung der arsenhaltigen Erze,[1]) welche sich bis heute nicht wesentlich verändert hat. In Schladming, Dobschau und Leogang wurden Anfang der 60er Jahre vorigen Jahrhunderts die Erze in überwölbten Stadeln mit Flugstaubkammern geröstet, in Schachtöfen mit Tiegelofenzustellung und einer Form mit Quarzzuschlag auf Rohspeise verschmolzen, welche 16—26 % (Dobschau), auch 45—47 % Nickel (Schladming) enthielt. Diese Rohspeise wurde in mehreren Feuern geröstet und im Schachtofen auf konzentrierte Speise verschmolzen, dem ein weiteres Verblasen im ungarischen Flammofen folgte (Dobschau), das Produkt enthielt nachher 50—52 % Nickel. In Mandling dagegen wurde Rohspeise von Schladming mit Pottasche und Quarz in Graphittiegeln eingeschmolzen und ergab ein Produkt mit 67 % Nickel. Die Verarbeitung auf Rohnickel geschah durch Totrösten unter Zusatz von Kohle oder von Salpeter und Soda, um die Arseniate zu zersetzen. Die Reduktion der totgerösteten Speise erfolgte wie die des gerösteten Nickelsteins zu Rohnickel. In Schladming benutzte man 1860—67 zur Herstellung der Würfel 4 % Sirup und glühte in Tiegeln. Hier muß die Bemerkung eingeschoben werden, daß die erste hüttenmännische Gewinnung des Nickels durch Geitner auf

1) Badoureau, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1878, 205.

seiner Nickelhütte in Ungarn und ebenso durch v. Gersdorff auf dessen Nickelhütte in Mandling unzweifelhaft ganz ähnlich, wie eben angeführt, vor sich gegangen ist. Über das von jenen angewandte Verfahren ist zwar nichts bekannt geworden, soviel steht aber fest, daß arsenhaltige Erze das Ausgangsmaterial bildeten. Durch Schmelzen der Speise mit Soda und Salpeter läßt sich leicht fast alles Eisen verschlacken und auch das Arsen entfernen, wenn die Erze nicht kupferhaltig sind.[1])

Nachdem in Neu-Caledonien eine neue Art Nickelerze entdeckt worden war, mußte dafür auch eine neue Art der Verhüttung geschaffen werden.[2]) Garnier versuchte die Verhüttung des Nickels der des Eisens anzupassen; die Erze wurden in einem zu Numéa erbauten Halbhochofen von 8 m Höhe mit Flußspat, Kryolith, Koks und Kalk auf eine Eisennickellegierung verschmolzen. Man erhielt aus dem Erz mit durchschnittlich 7—8 % Nickel ein Eisennickel mit 61—75,50 % Nickel und 32,35—23,30 % Eisen. 1000 T. Erz ergaben mit 400 t Koks 112 t Eisennickel. Dieser erste Teil des Prozesses gab zwar befriedigende Resultate, dagegen mißlang der zweite Teil, nach welchem man durch Raffination auf einem Herde Reinnickel oder Ferronickel erhalten wollte, was in einem Siemens-Martinofen zu Septèmes bei Marseille versucht wurde. Das Nickel ließ sich nicht von Eisen und Schwefel befreien. Man kehrte zur alten Methode zurück, verschmolz unter Zusatz von Schwefel das Erz auf Stein. Jetzt wird alles Erz von Neu-Caledonien nach Europa verschifft und in Glasgow, Birmingham, Havre, Iserlohn verhüttet. Man verschmilzt in Wassermantelöfen die Erze mit Schwefelcalciumrückständen der Sodafabrikation mit einem Koksaufwand von 30 % auf Rohstein mit 50—55 % Nickel, 25—30 % Eisen und 16—18 % Schwefel. Dieser wird in Flammöfen oder Konvertern raffiniert und enthält dann 75 % Nickel, 24 % Schwefel, 0,5 % Eisen. Da die Erze arsen- und kupferfrei sind, so erhält man durch Totrösten und Reduktion direkt Metall.

Wie eben erwähnt, geschieht bisweilen die Konzentration des Nickelrohsteins nicht in Flammöfen, sondern in Konvertern; die Vorteile, welche der Bessemerkonverter der Eisenindustrie gebracht hat, sucht man jetzt auch für die Metallurgie des Nickels und Kupfers auszunutzen. Bereits 1856 wurde durch Gossage der Vorschlag der Benutzung des Bessemerkonverters für andere Metalle

---

1) Vgl. Wagner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 134. 1879, 65. 106.
2) Levat, Annales des mines 1892, 141.

wie Eisen gemacht. Er empfahl ihn für Schwefelerze allgemein, 1870 Gibb & Gelstharp für geschmolzenen (Kupfer-) Stein. Zur praktischen Durchführung gelangte der Vorschlag jedoch erst durch Pierre Manhès in Lyon, zunächst für Kupfer. Jetzt ist das Bessemern von Nickelstein ein häufig angewandter Prozeß in den Vereinigten Staaten und in Frankreich. Die Einführung des Konverters in die Metallurgie des Nickels bedeutete einen großen Fortschritt. Im Flammofen lassen sich in 24 Stunden 2 t Stein mit 2 t Kohle raffinieren, wobei die Schlacken 2 % Nickel enthalten. Der Konverter entfernt in $1^1/_3$ Stunde aus einem Stein mit 36 % Eisen dieses bis auf weniger als 0,5 %. Die Schlacke hält 14—15 % Nickel. Leider gelingt es nicht, die Charge im Konverter fertig zu blasen, da Nickel verschlackt und das Bad erkaltet.

Von derselben Bedeutung für die Nickelindustrie wie die neucaledonischen Erze sind jetzt die Erze von Canada. Die Erze, nickelhaltiger Magnetkies mit Kupferkies, werden in Haufen von 600—3000 t geröstet, wobei der Schwefel bis auf 7 % heruntergeht. Das Verschmelzen geschieht in einem Herreshof-Ofen ovalen Querschnitts mit Wassermantel und 10 Düsen. Durch die starke Kühlung wird der Bildung von Sauen vorgebeugt. In 24 Stunden setzt man 125 t Erz durch mit nur 15 % Kohle und erhält 15 t Stein, welcher 18—23 % Nickel, 20—25 % Kupfer enthält. Dieser geht zur Raffination meist nach Nordamerika. Die Canadian Copper Company hat aber auch in Sudbury selbst eine Raffinerie, hier wird der Stein in Cupolöfen umgeschmolzen und in Konverter, ähnlich denen der Kupferhütten, abgestochen. In 24 Stunden werden 15 t Stein verblasen, dabei wird der Prozeß unterbrochen, wenn der Schwefel auf 5—15 % herabgegangen, der Nickel- und Kupfergehalt auf 40 bezw. 45 % gestiegen ist, weil von da ab Nickel reichlich zu verschlacken beginnt. Zur Herstellung von Kupfer-Nickellegierungen wird der Bessemerstein totgeröstet und reduziert. Die Canadian Copper Co. allein arbeitet jetzt mit 80 Rösthaufen und 9 Wassermantelöfen, welche zusammen täglich 900 t Erz durchsetzen können.

1899 hat Ludwig Mond in Canada einige Nickelerzlager angekauft und eine Schmelzanlage errichtet, welche Mai 1901 in Betrieb kam. Diese modernste Anlage besitzt zwei Wassermantelöfen von 1,10 × 3,00 m Querschnitt mit 8 Windformen auf jeder Seite, welche täglich 400—500 t verschmelzen können. Der eine im Betrieb befindliche setzt tatsächlich 150 t durch bei sehr geringer

Windpressung. Mit steigender Windpressung steigt auch das Durchsatzquantum. Die Anlage ist außerdem mit 6 Konvertern von horizontalem Typus ausgerüstet (2×2,1 m). Bis jetzt liefern die Konverter 11 t Bessemerstein mit 80 % Metall in 24 Stunden. Der Bessemerstein enthält: 37,78 % Ni, 41,4 % Cu, 0,65 % Fe, 18,37 % S, 0,19 % SiO_2. Derselbe wird in dieser Form nach England verschifft, um in einer Raffinieranlage zu Clydach, bei Swansea in Wales, nach dem noch zu erwähnenden Verfahren von Mond verarbeitet zu werden.

Da alle canadischen und auch andere Erze kupferhaltig sind, so muß zur Herstellung von reinem Nickel ein Scheidungsverfahren angewandt werden. Die Trennung geschieht entweder auf nassem Wege, durch einen Schmelzprozeß, durch Elektrolyse oder durch das Mond-Verfahren. Die nasse Scheidung, welche z. B. bei uns in Deutschland (Basse & Selve, Altena) angewandt wird, besteht in einem Lösen des Steines in Salzsäure und Trennung von Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel durch Ausfällung mit Kalk, Kreide, Chlorkalk, wie vorher schon angeführt.

Die trockene Scheidung von Nickel und Kupfer mit Hilfe eines Schmelzverfahrens geschieht durch den sog. Orford-Prozeß. Der Stein wird mit Natriumsulfat und Koks verschmolzen, es entsteht Natriumsulfid, wodurch sich die flüssige Masse in zwei Teile trennt, die „Köpfe" bestehen aus hoch kupfer- und eisenhaltigem Stein, der „Boden" aus hoch nickelhaltigem Stein. Durch Wiederholung erzielt man reines Nickelsulfid, welches unter Zusatz von Salpeter auf Nickeloxyd verschmolzen wird. Nach Ulkes Angaben[1]) werden 90 % des Bessemersteines auf Oxyd für die Nickelstahlfabrikation und nur 7—8 % auf Metall verarbeitet. Der Alkalisulfidprozeß wurde 1839 von Schafhäutl erfunden, ist dann weiter empfohlen worden von Jefferies 1840, Bell 1842, Gossage 1845 und 1850, die letzten Vervollkommnungen hat er Anfang der 90er Jahre durch Ingenieure der Orford Copper Company erhalten.

Die Trennung durch Elektrolyse herbeizuführen, hat die Canadian Copper Co. versucht, welche eine größere Versuchsanlage errichtet hatte, um Bessemersteine zu elektrolysieren. Seit Mitte des Jahres 1901 ist auch bei Cleveland (Ohio) eine Elektrolyse im Gange, welche nach einem Patent von Browne[2]) arbeitet und monatlich 8—15 t Nickel gewinnt. Das Ausgangsmaterial sind Anoden aus einer Nickelkupferlegierung, der Elektrolyt besteht aus den be-

1) T. Ulke, Min. Ind. 1894, 463.
2) Min. Ind. X, 497.

treffenden Metallchloriden. Nach Ausfällung des Kupfers soll Nickel aus ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen werden. Ein anderer elektrolytischer Prozeß zur Verarbeitung von Kupfer-Nickelstein ist der Prozeß von Höpfner, welcher in abgeänderter Form in Papenburg seit einigen Jahren ausgeführt wird. Man laugt mit Kupferchlorid, entkupfert elektrisch und fällt zuletzt Nickel durch den Strom aus. Das Werk soll wöchentlich eine Tonne Nickel liefern. Frasch wollte granulierten Stein als Anode benutzen und Kochsalz als Elektrolyt. Die Versuche im Großen sind wieder eingestellt.

Die betriebsmässige Herstellung von Fein-Nickelplatten durch Elektrolyse ist erst eine Errungenschaft der letzten Jahre.[1]) Die Balbach-Werke zu Newark stellten aus Orford-Anoden mit 96 % Nickel $1^1/_2$ cm starke Nickelplatten mit nur 0,02 Arsen und 0,03 Schwefel her. Es wurden täglich (1896) 450 kg Nickel gewonnen. Auch bei uns in Deutschland wurde eine Zeitlang durch Menne & Co. in Siegen Elektrolytnickel (99,2 % — 99,5 %) hergestellt. Der erste Versuch, Nickel und Kobalt elektrolytisch niederzuschlagen, fand schon vor 1880 statt. Man versuchte auf dem Editha-Blaufarbenwerk die Metalle auf Eisen auszufällen mit einer 8pferdigen Siemens-Maschine.

Der vorhin bereits erwähnte Mond-Prozeß wurde im Jahre 1889 von Mond und Langer erfunden; er besteht darin, Nickeloxyd in das flüchtige Nickel-Kohlenoxyd zu verwandeln und dasselbe dann wieder durch höhere Temperatur in Nickel und Kohlenoxyd zu zersetzen. 1892 — 98 wurden auf einer Versuchsanlage bei Birmingham 80 t Nickel mit 99,8 % in dieser Weise gewonnen. Nach Roberts Austen[2]) kann dieses Verfahren mit den anderen wohl konkurrieren. Die zur Ausführung des Verfahrens in Clydach (Wales) errichtete große Anlage, soll jährlich 1000 — 1500 t Nickel und 4000 — 6000 t Kupfersulfat liefern. Die Werke waren aber Ende 1902 noch nicht vollständig in Betrieb. Der angereicherte Stein wird totgeröstet, ein Teil des Kupfers mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, der getrocknete Rückstand in einem Reduktionsturme mit Wassergas unter 300° reduziert; die reduzierte Masse kommt nun in den „Verflüchtiger", in dem Kohlenoxyd bei unter 100° darüber geleitet wird, Nickelcarbonyl verflüchtigt sich und wird im „Zersetzer" bei 180° zerlegt, wobei sich das Nickel in einer Reinheit von 99,4 — 99,8 auf Nickelgranalien ab-

1) Mineral Industry 1896, 431.
2) Berg- u. Hütten-Ztg. 1897, 385.

scheidet. Der Prozeß muß oft wiederholt werden, bis alles Nickel in Carbonyl übergeführt ist

Während früher alles Nickel in Form der Würfel in den Handel kam, welche bis 2 % Kohlenstoff enthielten, kommen jetzt dichte Güsse auf den Markt. Ein Guß von 100 kg Nickel durch Wharton galt für eine besondere Leistung. 1893 hatte in Chicago die Canadian Copper Company ein Gußstück aus Nickel von 2025 kg ausgestellt.

Die Reinheit des Metalles ist wesentlich besser geworden; während nach Balling ältere Sorten Handelsnickel aus England 86 %, aus Frankreich 77,5 % und 82,5 %, aus Deutschland 80,9 % Nickel enthielten, hat z. B. obiger Block 98,78 %. Jetzt wird im Handel für Panzerplatten Nickel mit 99,9 % verlangt und geliefert.

Nickelproduktion.

Auf nachstehender Tabelle sind die Produktionen von Nickel und Nickelprodukten seit 1853 eingetragen. In Deutschland sind in den offiziellen Statistiken bis 1888 nur Nickelprodukte aufgeführt, deren Metallgehalt unbekannt ist. Dasselbe gilt von Österreich-Ungarn und Schweden. Dagegen bedeuten die Zahlen der anderen Länder und Deutschlands seit 1889 nur Metall. Die graphische Aufzeichnung der Produktion der Hauptnickelländer umfaßt die Jahre 1892—1901 und betrifft nur das Metall. Da in früheren Jahren also immer nur Produkte von Nickel angegeben sind, so lasse ich eine andere Tabelle noch folgen, welche den Metallgehalt der Erze etc. des Ursprungslandes angibt und welche eine bessere Übersicht über die wirkliche Nickelerzeugung gibt. Diese Tabelle stützt sich z. T. auf Berechnungen J. H. Vogts.[1])

Weiter gebe ich noch eine andere Tabelle, welche die Menge des von den zwei großen Lagerstätten, Neucaledonien und Canada, gelieferten Metalles und die Länder, in denen die Verhüttung stattfindet, angibt. Leider stimmen die Zahlen, welche die Erzausfuhr aus Neucaledonien zeigen, nicht ganz mit den verarbeiteten Mengen, ebenso ist es mit Canada und den Vereinigten Staaten, welche die ganzen canadischen Steine verhütten. Aus diesem Grunde stimmen auch, abgesehen von der minimalen Lieferung anderer Länder, die Zahlen der Weltproduktion in den beiden Tabellen nicht überein.

Die rapide Zunahme der Nickelproduktion in den letzten Jahren ist namentlich aus der graphischen Darstellung auf Tafel XVI deutlich ersichtlich.

1) Nikkelforekomster. Krist. 1892.

Quellen für die Produktionszahlen.

Deutschland. Bis 1888 Nickel und Nickelprodukte. 1889—98 **Metall.** 1852 bis 1862 Jean Bock, Statist. internationale, Petersburg 1877. 1863—88 Vierteljahrsh. z. Statist. d. Deutsch. Reiches. 1889—1901 Statist. Zusammenstellungen d. Metallgesellschaft Frankfurt.

Österreich-Ungarn. Nickelprodukte. 1852—72 Jean Bock, Statist. internat. 1873—1901 Jahrb. d. K. K. Ackerbau-Minist.; Offiz. Ungar. Statistik.

Schweden. 1852—72 Jean Bock, Statist. internat. Spätere Angaben nach Vogt, Nickkelforekomster, berechnet. Offiz. Statistik gibt nichts an.

Norwegen. Nickelmetall. 1851—66 Hirtdahl, Forsog til en norsk bergstatistik. 1867—1900 Tabeller ved kommende Norges Bergwaerksdrift.

Frankreich. Nickelmetall. Travaux statistiques, bis 1864 nichts angegeben. Statistique de l'Industrie minérale.

Vereinigte Staaten. Nickelmetall. Geological Survey of the United States. Mineral-Industry.

Produktion von Nickelmetall und Nickelprodukten

1853—1875. Metrische Tonnen.

	Deutschland Produkte	Österreich Produkte	Ungarn Produkte	Schweden Produkte	Norwegen Metall	Frankreich Metall	Verein. Staaten Metall aus einheim. Erz	Verein. Staaten Metall aus canad. Erz	England Metall
1853	24,2	11,5		37,3	jährl. ca. 30				
54	61,0	7,5		11,8					
55	56,3	18,4		19,3					
1853—55	**141,5**	**37,4**		**68,4**	**90**				
1856	178,5	17,8		26,5	10				
57	108,7	11,4		14,5					
58	65,9	12,9		42,4					
59	60,0	10,4		41,9					
60	169,3	5,0		59,3					
1856—60	**582,4**	**57,5**		**184,6**	**50**				
1861	146,6	8,3		56,8	25		ca. 50		
62	182,2	7,1	19,3	58,9					
63	279,9	16,2		58,2					
64	183,4	66,5	26,9	67,5		4,7	4,5		
65	140,6	24,6		82,8			47,3		
1861—65	**932,7**	**122,7**		**324,2**	**125**				
1866	256,2	54,0	10,6	88,8	65	3	47,3		
67	118,8	24,4	31,1	102,3	60				
68	98,6	33,3		91,3	58				
69	115,2	16,2		230,4	49				
70	118,6	5,9		243,8	55		ca. 80		
1866—70	**707,4**	**133,8**		**756,6**	**287**				
1871	143	5,4		355	47				
72	226	11,9		79,2	55	876,6			
73	342	36		Produkt. fällt stark herunter	93	25			
74	243	37	82		136	37			
75	326	22	120		254	5			
1871—75	**1280**	**112,3**	**202**	**ca. 500**	**585**	**943,6**			

Produktion von Nickelmetall und Nickelprodukten
1876—1901. Metrische Tonnen.

	Deutschland	Österreich	Ungarn	Schweden	Norwegen	Frankreich	Verein. Staaten Metall		England
	Produkte	Produkte	Produkte	Produkte	Metall	Metall	aus einheim. Erz	aus canad. Erz	Metall
1876	371	14	78		332		90,6		
77	139	6	10		141		84,7		
78	115	5	120	ca. 50	71		68		
79	161	4	64		46	30	65,3		
80	148	4	64		68	30	105		
1876—80	**934**	**33**	**336**	**250**	**658**	**60**	**413.6**		
1881	135		60		79	80	120		
82	585	19	61		104	30	128		
83	533		54	30-40	107	30	27		
84	530		53		105	30	29		
85	567		62		132	30	126		
1881—85	**2353**		**290**	**175**	**527**	**200**	**430**		
1886	600		77		94	30	98		
87	711		65		93	30	93		
88	703		38	10-15	66	30	93		
89	282M		47		70	330	99	310	
90	434		59		71	330	91	659	
1886—90	**2730**		**286**	**60**	**394**	**750**	**474**	**969**	
1891	594		58		136	330	55	ca. 700	
92	746		58	fast nichts	97	1244	44	978	
93	893		202		113	2045	11	1320	
94	522		23		103	1545	4	1920	355
95	698		18		17	1500	5	1220	305
1891—95	**3453**		**359**		**466**	**6664**	**119**	**6138**	**660**
1896	822		18		16	1545	8	1685	340
97	898	36,7	7,9			1245	15	1859	715
98	1108	58,8				1540	5	3234	1000
99	1115	38,1			5	1740	10	3651	1350
1900	1376	31.2				1700	4	3490	1450
1896—1900	**5319**	**164,8**			**21**	**7770**	**39**	**13919**	**4855**
1901	1600					1650	3	3643	1750

M = Nur Metall von da ab.

Sachsen erzeugte:

1850 6,5 t Metall 1854 4,9 t Metall 1858 — t Metall 1862 — t Metall
51 10,3 t „ 55 4,8 t „ 59 — t „ 63 13,5 t „
52 10,7 t „ 56 8,3 t „ 60 — t „ 64 17,3 t „
53 8,9 t „ 57 7,5 t „ 61 — t „ 65 15,0 t „
1868 34,7 t Metall. Vor- und nachher nur Nickelprodukte im Jahrbuch angegeben.
1892 0,55 t Metall 1894 0,56 t Metall 1896 0,13 t Metall
93 0,66 t „ 95 0,06 t „ 97—1900 nichts.

Österreich:

1899 11,6 t Metall 1900 9,0 t Metall.

Preußen:

1882 121 t Metall 1884 126 t Metall 1885 144 t Metall 1887 254 t Metall.

Nassau (Dillenburg):

1847 3,60 t Metall 1859 0,72 t Metall.

Nickelmetall-Produktion (berechnet aus dem Gehalt der Erze und Hüttenprodukte). Jährlich. Metrische Tonnen.

	1840—50	1851—60	1861—68	1869—73	1874—76	1877—81	1882—84	1885—87	1888—[illegible]
Deutschland, Österr.-Ungarn	ca. 50	100	100—150	150—200		ca. 100	über 50	bis 100	—
Norwegen . .	—	ca. 20	40	72	283	101	118	114	95
Schweden . .	ca. 10	ca. 30	50—60	65—70	60	50	30—40	15	10—[illegible]
Anderes Europa		Bagatelle		ca. 60—70		ca. 25	Bagatelle		
Verein. Staaten	—	—	ca. 40—50	70—90	90	89	61	92	91
Neu-Caledonien	—	—	—	—	—	250	800	750—800	850—1[illegible]
Canada . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	300
Welt: jährliche Summe	100—250		250—300	500—700		ca. 600	ca. 1050—1200		1350—[illegible]

	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	19[illegible]
Deutschland, Österr.-Ungarn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Norwegen . .	100	91	97	113	103	103	17	16	—	—	5	—
Schweden . .	10	8	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Anderes Europa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	9	—
Verein. Staaten	66	54	43	11	4	5	8	15	5	10	4	
Neu-Caledonien	1633	2449	1244	2493	2422	2548	2707	2858	3648	4205	4676	62[illegible]
Canada . . .	607	2098	1888	1807	2226	1764	1772	1813	2503	2605	3212	38[illegible]
Welt: jährliche Summe	ca. 2500	4680	3484	4424	4755	4420	4504	4702	6156	6832	7906	[illegible]

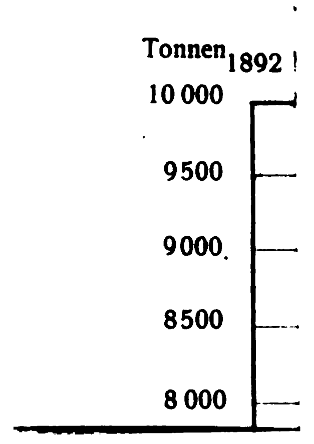
1840—1890 nach J. H. Vogt, Nikkelforekomster og Nikkelproduktion, Kristiania 1892.
1891—1901 nach Mineral Industry und Frankf. Statist. berechnet.

Produktion von Nickelmetall (metrische Tonnen).

	Aus neucaledonischen Erzen in				Aus canadischen Steinen in	
	Deutschland	Frankreich	England	Total	Verein. Staaten	Summe
1892	746	1244	?	1990	978	2968
1893	893	2045	?	2938	1320	4258
1894	522	1545	355	2322	1920	4242
1895	698	1500	305	2503	1220	3723
1896	822	1545	340	2707	1685	4393
1897	898	1245	715	2858	1859	4717
1898	1108	1540	1000	3648	3234	6882
1899	1115	1740	1350	4205	3651	7856
1900	1376	1700	1450	4526	3490	8016
1901	1600	1650	1750	5000	3643	8643

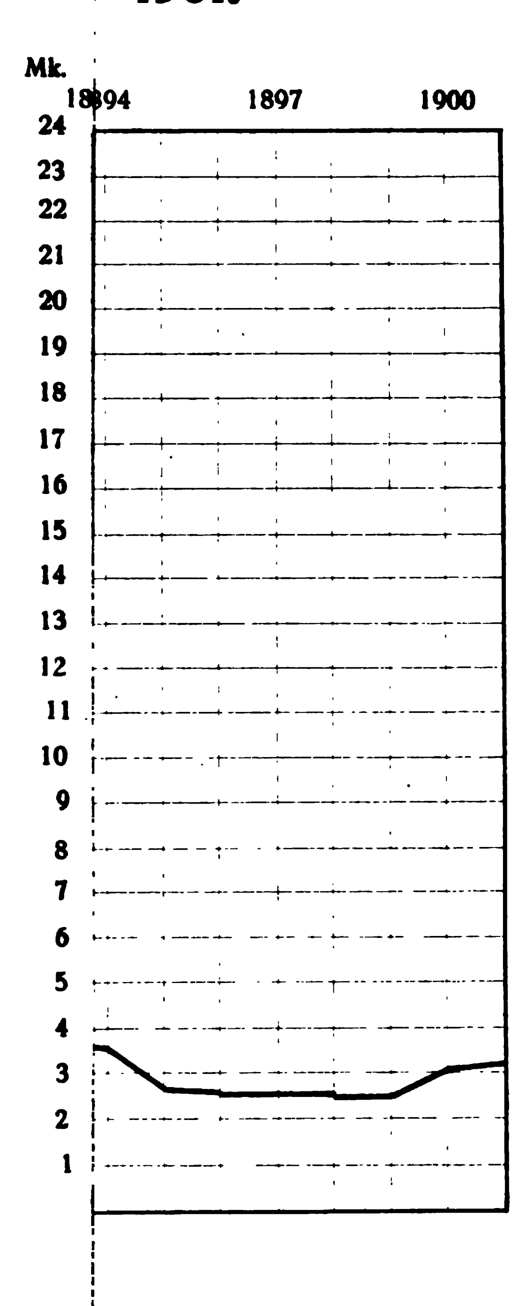
1901 hat Amerika auch noch aus neucaledonischen Erzen 1796 t Nickel gewonnen. Angaben aus früheren Jahren sind nicht bekannt.

Mineral Industry und Frankfurter Berichte.



Tonnen
1892
10 000
9500
9000
8500
8 000

—1901.



Verlag von Wilhelm Knapp. H

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

Nickelpreise für 1 kg in Mark.

	Österreich.-Deutsche Notierung ℳ	New-Yorker Börse ℳ
1840—50	25—30	
1851—60	ca. 15	
1861—70	8—10	
1861	—	10,44
62	7,84	—
64	—	14,22
67	9,07	
68	8,51	
69	8,29	
70	8.74	12,32
1861—70	**8,50**	**12,33**
1871	9,07	13,66
72	11,54	20,50
73	16,80	29,26
74	20,16	25,54
75	23.97	27,33
1871—75	**16,31**	**23,34**
1876	16,80	23,74
77	9,41	14,56
78	7.39	10,02
79	6,05	10.19
80	8.06	10.02
1876—80	**9.54**	**13.71**

	Österreich.-Deutsche Notierung ℳ	New-Yorker Börse ℳ
1881	7.50	10,02
82	7,95	10,02
83	6,05	8.17
84	6,05	6,83
85	5,32	5,49
1881—85	**6.57**	**8.11**
1886	5,04	5,49
87	4,48	6.16
88	4,37	5,50
89	4,75	5,66
90	5.04	5.94
1886—90	**4,74**	**5,75**
1891	4,50	5,50
92	4,50	
93	3,80	
94	3,60	
95	2,60	
1891—95	**3,80**	
1896	2,50	
97	2,50	
98	2,50	
99	2,50	
1900	3.00	
1896—1900	**2,60**	
1901	2.90—3,20	

Quellen.

Österreichische Werte bis 1890 nach Österr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen. 1891—1901 Frankfurter Statistische Zusammenstellung.

New-Yorker Werte nach Vogt, Nikkelforekomster. Kristiania 1892.

" " " Mineral Industry.

Bei Betrachtung der Preisbewegung, die namentlich deutlich aus der graphischen Aufzeichnung (Tafel XVII) zu erkennen ist, fällt besonders die Preissteigerung am Anfang der siebziger Jahre auf, welche durch die deutsche Ausmünzung hervorgerufen wurde. Mit Beginn der neucaledonischen Produktion 1877/78 fiel auch sofort der Preis von 15 ℳ auf 8,40 bezw. 6,60 ℳ herunter. Infolge verbesserter Verhüttungsmethoden ist derselbe weiter bis auf 2,50 ℳ gesunken, in der letzten Zeit aber wieder etwas gestiegen.

Kobalt.

Geschichtliches.

Kobalt ist dasselbe Wort wie unser „Kobold", es ist ebenso wie Nickel ein Schimpfname, den die Bergleute verschiedenen Erzen gaben, welche durch ihr Aussehen, Gewicht etc. die Erwartung, daß sich daraus ein gutes Metall erschmelzen lasse, täuschten. Man nahm an, böse Geister, Kobolde, hätten ihre Hand dabei im Spiele. Matthesius gibt in seiner Sarepta, 10. Predigt (1578) folgende Ableitung des Wortes: „Ir Bergleut heist es[1]) cobelt / die Deutschen nennen den schwartzen Teufel / vnd die alten Teufels huren vnd Cadartin / alte vnd schwartze cobel /." „Es habe aber nun der Teufel vnd seine Hellraunen oder Drutten / dem Cobalt / oder der Cobalt den Zeuberin [Zauberinen] den namen geben / so ist Cobalt ein gifftig vnd schedlich metall / es halte silber oder nicht." Das Wort Kobalt findet sich in verschiedenen Schreibweisen: Kobold, Kobelt, Kobolt, Cobel, Cobalt. Erwähnt[2]) wird es zuerst von Basilius Valentinus am Ende des 15. Jahrhunderts. Im „Triumphwagen Antimonii" sagt er: „Es wird auch wohl ohne die gewissen Metalle ein Mineral geboren aus den tribus partibus[3]) als Vitriol oder anderes mehr, als Cobolt, Zincken, Marchasit oder Wismut." In seinem „Testament" (2. Buch) erklärt er: „Vor Gottes Thron stehen die sieben Ertz-Engel, nach ihnen die sieben Planeten, ☉, ☾ und Sternen, mit den sieben Metallen-Gebürgen von ihrer Eigenschaft, als Gold, Silber, Kupffer, Eisen, Zinn, Bley, Quecksilber, danach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wißmuth, Kobolt, Allaun, Saltz, samt allen andern Berggewächsen." Hier wird offenbar ein Mineral mit dem Namen Kobolt bezeichnet. Paracelsus gedenkt am Anfang des 16. Jahrhunderts ebenfalls des Kobalts: „Es wird ein Metall aus den Koboleten, derselbig Metall läßt sich gießen, fleußt wie der Zink, hat eine besondere schwarze farb, über blei und eisen, gar mit kein glanz oder metallischer Schein, laßt sich schlahen, hemmern, doch nicht so viel, daß er möchte zu etwas gebraucht werden." Welches Metall oder Metallgemisch hier Paracelsus meint, ist nicht zu erkennen. Georg Agricola führt in seinen Schriften (De re metallica 1546; Bermannus 1529 u. a.) den „Cobelt" an, womit er ein Mineral bezeichnet. Er bezeichnet das Kobalterz

1) Das Erz.

2) Salz, Schwefel, Quecksilber.

3) Vergl. Neumann, Glückauf 1897, 578.

mit cadmia fossilis metallica. Da nun Plinius unter cadmia (fossilis) Galmei und auch unter cadmia (fornacum) zinkische Ofenbrüche versteht, und da Agricola den „Kobelt" einmal zu den zinkischen Produkten (in Bermannus) rechnet, ihn dann aber wieder als ein dem Pyrit ähnliches Mineral bezeichnet, so würde man im unklaren bleiben, was unter Kobelt zu verstehen sei, wenn nicht Matthesius in seiner Sarepta 1587 eine Erklärung hierfür gäbe; er sagt in der 10. Predigt: „Weil aber solche hütten vnd ofenarten [Flugstaub und Ansätze] gemeinigklich vom cobalt / kiß / wismat / bley / schwefel / vnd quecksilber / so bey allen bergarten ist / herkommen / sinde diese Cadmiae fornacum sehr geschwinde gifft." Weiter: „Dieweil man aber gemeinigklich auff drucknen vnd vesten gengen / auch solche schwartze / grawe oder ascherfarbe art hawet / darinn offtmals gut ertz bricht / vnd solch metall in den starcken witterung verbrandt vnd auss gesogen werden / wie die rechten ofenbrüch / hat man die selbig art / vnd was der gifftigen zechen rauch mehr sein / auch Cadmias fossiles genannt / jr Bergleut heist es cobelt." Es werden also in der Hauptsache arsenhaltige Erze und Produkte mit Kobalt bezeichnet, hierfür spricht auch folgende Stelle „nach dem Quecksilber vnnd rotgüldigem Ertzt / ist Cobalt vnnd Wismatrauch das gifftigst metall / damit man auch Fliegen / Grillen / Meuß / Vihe / Vögel vnd Leute sterben kan." Albinus, Meysnische Berg-Chronika 1589, Cardanus und andere Schriftsteller drücken sich ähnlich aus. An einer Stelle bezeichnet Matthesius offenbar direkt den Scherbenkobalt (gediegenes Arsen) mit „Kobelt": „Bißweilen ist er also abgederret / dass er gleich zu scherben gebrandt ist. Ich hab ein solchen kobeltscherben / der sihet wie ein Hirnschal von aussen / . . . vnd . . / stirbt alles was drauss trinckt /."

Außer mit den Arsenerzen wurde Kobalt viel mit Wismut verwechselt, weil Wismut aus vielen Kobalterzen ausseigerte. Agricola übersetzt an einer Stelle sogar: „Kobelt: mistura cujus dimidia pars ex aere et argento constat."

Lange vor dieser Zeit war bereits die Eigenschaft der Kobalterze bekannt, Glasflüsse blau zu färben. Schon bei Ägyptern und Römern fanden Kobalterze in dieser Weise Anwendung. Die fabrikmäßige Herstellung der blauen Kobaltfarbe nahm ihren Anfang in Sachsen zu Beginn des 16. Jahrhunderts. Nach Bruchmüllers Mitteilung[1]) soll ein Franke, Peter Weidenhammer Erfinder der

1) Der Kobaltbergbau in Sachsen bis 1653. Diss. Leipzig 1897.

blauen Farbe sein und dieselbe seit 1520 in Schneeberg im sächs. Erzgebirge aus Wismutgraupen hergestellt haben. Die Fabrikationsmethode habe dann der Glasmacher Cristoph Schürer aus Platten (Böhmische Grenze) weiter vervollkommnet und habe gegen 1540 auf der Eulenhütte in Neudeck blaue Farbe für Töpfer hergestellt. Von diesem lernten es die Holländer, welche bald acht Farbmühlen bauten und Kobalt aus Schneeberg bezogen. Mit obigen Angaben stimmen die Mitteilungen in Melzers Chronik von Schneeberg 1684[1]) und Rößlers Bergbauspiegel[2]) 1700, nach welchen man in Sachsen schon vor 1510 Kobalt „gebrochen und gekennet", aber erst 1541 denselben zu verschmelzen angefangen habe. Vorher hatte man nach Matthesius und Agricola „nichts weiter damit angefangen, als daß man den Wißmut daraus geschmolzen." Beide Forscher kannten die blaufärbende Eigenschaft der Kobalterze, sie hielten aber, da im Erzgebirge Speiskobalt und Wismut zusammen bricht, die bei der Wismutseigerung bleibenden Rückstände für die Farbsubstanz; denn Agricola übersetzt: Recrementum plumbi cinerei (Wismutschlacke) „Zaffera, so blaw ferbet." Matthesius sagt in der 9. Predigt vom Wismut: „Am meisten aber braucht man es zu farben / damit man die püchßlin und hültzene geschirr ferbet /. Denn man brennet eine schöne blawe farbe aus Wismut graupen / die etwan vil geltes gegolten / solche nennen die töpffer / saffranfarb." Man bezeichnete nämlich das geröstete, mit Sand gemengte Kobalterz als Zaffer, Safflor, verunstaltet Safran, jedenfalls in Anlehnung an den blauen Saphir. Diese „Zaffera" wird von verschiedenen Schriftstellern genannt, aber keiner wußte etwas über die Zusammensetzung. Genauere Angaben über die Herstellung macht Kunkel 1679 in seiner Glasmacherkunst.

1568 errichtete Christoph Stahl in Schneeberg selbst einen Schmelzofen und eine Farbmühle; 1571 baute Sebastian Preußler an der sächsisch-böhmischen Grenze „zwischen der Platten und Eybenstock" eine Glashütte für blaues Kobaltglas. Nach dem Tode Stahls erhielten 1575 Hans Jennitz und Hans Harrer ein Privilegium vom Kurfürst August von Sachsen, für zehn Jahre Abnehmer aller in Sachsen gewonnenen Kobalterze zu sein. Später ging durch einen Vertrag mit Holland fast die ganze Produktion nach Holland. 1621 hörte der Vertrag auf, die späteren Unternehmer konnten aber

1) Bergläufftige Beschreibung der Churfürstl. Sächs. freyen etc. löbl. Bergkstadt Schneebergk. 1684.

2) Speculum metallurgiae politissimum 1700; vor 1675 verfaßt.

„mit der Sache nicht recht fortkommen.“ Deshalb wurde 1640 wieder ein Vertrag mit Sebastian Oheim, Hans Burckart, Veit Hans Schnorr und Erasmus Schindler geschlossen, welche sich „den Kobold-Debit durch Abnahme der Kobolde, Wißmute, Graupen, Schlich und Gräuplein sehr angelegen seyn lassen“ sollten.[1]) Die vier Werke teilten sich in die Abnahme des Annaberger Kobaltes. 1653 starb Burckart und vermachte testamentarisch sein Werk an den damaligen Kurprinzen Johann Georg II. Das kurfürstliche Werk wurde 1688 verdoppelt und 1692 an die drei Privatwerke verpachtet. 1845 vereinigten sich die drei Privatwerke zu einem in Niederpfannenstiel. Dieses, das Zschopenthaler Werk und das Königliche Blaufarbenwerk zu Oberschlema bilden zusammen das Blaufarbwerkskonsortium, welches sämtliche Schneeberger Gruben und das Blaufarbenwerk Modum in Süd-Norwegen erworben hat. Diese sächsischen Werke liefern die Hauptmenge der Kobaltfarbenproduktion; die sächsischen Kobaltgläser sind von andern bis heute weder in Glanz, Farbe noch Gleichartigkeit erreicht.

1761 erschien die „Cadmologia oder Geschichte des Farbenkobolds“ von Lehmann. Hiernach besteht das Kobaltmineral aus „etwas Kupfer, sehr wenig Eisen und einer besonderen Erde“ und gibt keinen Metallkönig. Während er noch weiter behauptet, daß der „derbe reine Kobold aus dem Arsenic, der gewöhnlichen Speise und dem blaufärbenden Wesen“ bestehe, hatte 1735 Brand in den Schriften der Akademie von Upsala bereits gezeigt, daß der Kobaltkönig ein Halbmetall sei, welches mit Wismut nichts gemeinsam habe und sich mit diesem nicht legiere; Wismut färbe auch das Glas nicht blau, diese Eigenschaft sei nur dem Kobalt eigen. 1742 wies er nach, daß auch arsenfreie Kobalterze vorkommen, und daß das Kobaltmetall sehr strengflüssig sei und magnetische Eigenschaften besitze. Andre Forscher blieben jedoch bei der Ansicht, daß die Färbung der Smalte (smaltum ist das deutsche Wort: Schmelzglas) auf der Wirkung von Eisen und Arsen beruhe, bis 1780 Bergmann die Eigenschaften des Kobaltmetalles bestätigte. — Die aus Kobaltsalzen hergestellte sympathetische Tinte war 1705 von Jacob Waitz[2]) bereits beschrieben worden. Bieringen[3]) behauptete 1734 „Cobaltum ist ein unzeitiges Kupfer und arsenikalisch.“

---

1) Rößler, Bergbauspiegel 1700.

2) Schlüssel zu dem Kabinett der geheimen Schatzkammer der Natur 1705.

3) Gesch. d. Mansfeld. Bergbaus 1734.

In Sachsen wurden 1640—50 jährlich ca. 125 t Erz gefördert, 1650—60 ca. 175 t. 1660—1700 ca. 250—300 t. 1700—1720 ca. 300—400 t (Bruchmüller l. cit.). Im Westerwalde wurden 1770 bei Altenkirchen (im Nassauischen) Kobaltgruben entdeckt. 1780 fand hier ein starker Betrieb statt, anfangs wurden jährlich 75 t, später nur 25 t Erz verkauft. Die Erze wurden auf einem eigenen Blaufarbenwerk der Gebrüder Waitz bei Hasserode am Harz verarbeitet. Kobaltgruben wurden ferner bei Kirchberg, Gebhardshain bearbeitet. Der Betrieb wurde später eingestellt. In Norwegen wurden 1772 zu Skuterud im Kirchspiel Modum Kobalterze entdeckt, 1776 zu Fossum ein Blaufarbenwerk errichtet. In Schweden wird bei Tunaberg seit 1780 auf Kobalt gebaut. In den Vereinigten Staaten wird seit 1869 erst etwas Kobaltoxyd produziert, und zwar seit dieser Zeit nur als Nebenprodukt in den Nickelwerken. Seit der Entdeckung und Ausbeutung der neucaledonischen Nickelerzlagerstätten kommen von dort Mengen von Kobalterzen nach Europa. Die Ausfuhr betrug 1875—1901 58730 t. Der Durchschnittsgehalt an Kobaltoxyd beträgt in dem verschifften Erze 4,5—5 %.

Vorkommen der Kobalterze.

Für die Gewinnung von Kobaltoxyd bezw. Smalte kommen von Kobalterzen in Betracht der Speiskobalt, der Glanzkobalt, der Kobaltkies und der Erdkobalt.

Speiskobalt oder Smaltin, $CoAs_2$, mit ca. 28 % Kobalt findet sich in Sachsen (Freiberg, Schneeberg, Annaberg), Preußen (Riechelsdorf), Böhmen (Joachimsthal), Ungarn (Dobschau), Schweden (Tunaberg), Frankreich, England, Verein. Staaten (Missouri).

Glanzkobalt, Kobaltglanz, $CoAsS$, mit 35,5 % Kobalt, meist mit Nickel und Eisen, findet sich in Schweden (Tunaberg, Gladhammer, Vena), Norwegen (Skuterud), England (Cornwall), Deutschland (Querbach in Schlesien, Siegen in Westfalen), Rußland.

Der Erdkobalt, Kobaltmanganerz, ist ein Gemenge von Kobaltoxydul mit Mangansuperoxyd und Eisenhydroxyd, der Kobaltgehalt schwankt zwischen 2—20 %. Bedeutung haben diese Erze erst gewonnen, seit Neucaledonien Kobalterze exportiert. Der Durchschnittsgehalt schwankt zwischen 3 und 8 %. Keine selbständige Verarbeitung finden wegen ihres beschränkten Vorkommens der Kobaltkies, die Kobaltblüte und der Kobaltvitriol.

Gewinnung des Kobalts.

Metallisches Kobalt wird auch jetzt noch nur in ganz geringen Mengen gewonnen, da die technische Verwendung sehr beschränkt ist. Karsten sagte 1830[1]), daß reines Kobaltmetall fast ganz unbekannt sei. Kobalt läßt sich direkt aus Erzen und Hüttenprodukten auf trockenem Wege wegen anderer Beimengungen nicht gewinnen, nur die Verarbeitung der Erze auf Smalte (kieselsaures Kobaltoxydul-Alkali) findet auf trockenem Wege statt. Da Kobalterze gewöhnlich mit Nickelerzen zusammen vorkommen, so ist der Gang des Hüttenprozesses bis zur Erzeugung der Oxyde aus Erzen oder Speisen genau derselbe wie bei Nickel. Da die Oxyde jedoch immer Nickel, Eisen, auch Kupfer enthalten, so folgt die Trennung des Kobalts auf nassem Wege.

Im allgemeinen löst man die Oxyde in Salz- oder Schwefelsäure, fällt Kupfer Blei, Wismut durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali, oxydiert in der abgezogenen Lösung Eisen mit Chlorkalk und fällt es mit Calciumkarbonat. Aus der neutralen erwärmten Lösung wird Kobalt als Sesquioxyd durch Chlorkalk niedergeschlagen, aus dem Reste der Lösung Nickel mit Kalkmilch.

Auf dem Editha-Blaufarbenwerk (Schweden) behandelte man Erdkobalt[2]) mit Salzsäure, schlug Eisen mit Marmor nieder, weiter Nickel mit Soda, bis Kobalt zu fallen begann; nachdem dann ein Gemisch beider sich abgeschieden hatte, fiel reines Kobaltoxydul. Das Gemisch wurde später wieder der fraktionierten Fällung unterworfen. In ähnlicher Weise soll in Oberschlema in Sachsen verfahren werden.

Die Verarbeitung der neucaledonischen Kobalterze (Erdkobalt mit 18 % Manganoxyd, 3 % Kobaltoxydul und 1,25 % Nickeloxydul) geschieht auf den Malétra-Werken bei Rouen[3]) nach dem Verfahren von Herrenschmidt. Man behandelt das Erz mit Ferrosulfatlösung; Mangan, Kobalt, Nickel gehen in Lösung als Sulfate, Eisenoxyd und Tonerde bleiben zurück. Aus der Lösung fällt man mit Schwefelnatrium Kobalt, Nickel und etwas Mangan; letzteres wird aus dem Niederschlage durch Eisenchlorid entfernt. Der Schwefelniederschlag von Kobalt und Nickel wird vorsichtig sulfatisierend geröstet, die Sulfate mit Wasser gelöst, mit Chlorcalcium behandelt, aus einem

1) Karsten, System der Metallurgie 1830.
2) Jern Kontorets Annaler 1876.
3) Génie civil 1891, 18, 373.

Teil der Lösung Kobalt und Nickel mit Kalk gefällt, und die gefällten Hydroxyde unter Druck mit Chlorgas behandelt. Mit dem so entstandenen Niederschlag der Sesquioxyde behandelt man den andern Teil der Chloridlösung, Kobalt fällt dabei als Sesquioxyd aus und wird gesammelt. Nickel wird dann mit Kalkmilch ausgeschieden. Es sollen wöchentlich 150 t Erz in dieser Weise behandelt werden.

Die Kobaltoxyde werden in derselben Weise reduziert zu Metall, wie bei „Nickel" angegeben. Metallisches Kobalt findet nur Anwendung zu galvanischen Überzügen, ähnlich wie Nickel, und zu Fruchtmesserklingen.

Der weitaus größte Teil des geförderten Kobalts geht in den Handel als Smalte, ein Kobalt-Kali-Glas mit 2—18 % Kobalt, je nach dem Farbenton. Es wird erhalten durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Kobaltoxyd, Quarz, Pottasche in angemessenen Verhältnissen.

Produktion.

Eine Produktionsstatistik über Kobaltmetall gibt es nicht. Die Statistik verschiedener Länder führt nur Kobaltprodukte auf, deren Gehalt an Metall ganz unbestimmt ist. Die Gesamtproduktion der Welt an Kobalt, berechnet als Kobaltmetall, beträgt jährlich ungefähr 200 t.

Die Erzeugung von Kobaltprodukten in den letzten 10 Jahren war in den einzelnen Ländern die folgende (Tonnen):

	Preußen	Sachsen	Schweden	Norwegen	Verein. Staaten
1891 . . .	44	416	6,3	7,0	3,3
92 . . .	54	407	7,1	4,5	3,9
93 . . .	44	445	3,3	5,0	2,0
94 . . .	46	404	1,6	—	3,0
95 . . .	45	406	—	2,5	2,9
1896 . . .	69	599	—	0,03	—
97 . . .	51	628	0,7	0,02	—
98 . . .	44	631	3,0	0,02	4,37
99 . . .	46	645	1,3	—	4,63
1900 . . .	52	596	—	—	5,57
01 . . .	—	—	—	—	6,06

Preußen: Vierteljahrshefte z. Statistik d. Deutschen Reiches.
Sachsen: Freiberger Jahrbuch.
Schweden: Sveriges Off. Statistik.
Norwegen: Tabeller voredk. Norges Bergwaerksdrift.
Verein. Staaten: Mineral-Industrie.

Die von den Vereinigten Staaten angegebenen Mengen sind Kobaltoxyd. Die von Österreich-Ungarn erzeugten Kobaltprodukte sind in der Statistik dem Nickel zugezählt.

Neucaledonien exportiert eine große Menge Kobalterze (Kobaltmanganerz) mit 3—8 %, im Durchschnitt 4,5—5 % Kobaltoxyd, die in anderen Ländern verarbeitet werden. Der Export betrug:

	t		t
1893	2200	1898	2373
94	4156	99	3294
95	5302	1900	2437
96	4823	1901	2872
97	5393		

Preise für Kobaltmetall mit 98—99 % in Würfeln oder Granalien.
Großhandelspreise für 1 kg in Mark

1860	27,2						
1861	27.2	1871	27,2	1881	50	1891	34
62	27,2	72	44,2	82	48	92	34
63	27,2	73	40,8	83	48	93	28
64	27,2	74	40,8	84	42	94	28
65	27,2	75	68,0	85	40	95	20
1860—65	**27,20**	**1871—75**	**44,20**	**1881—85**	**45,60**	**1891—95**	**28,80**
1866	26,0	1876	68	1886	34	1896	23,0
67	25,5	77	60	87	30	97	23,0
68	25,5	78	55	88	29	98	23,5
69	25,5	79	52	89	34	99	23,5
70	25.5	80	52	90	34	1900	29,5
1866—70	**25,60**	**1876—80**	**57,40**	**1886—90**	**32,20**	**1896—1900**	**24,50**
						1901	31
						1902	31

Preise nach Großhandelspreislisten von E. Merck, Darmstadt

Platin.

Geschichtliches.

Das Edelmetall Platin, welches wegen seiner Seltenheit jetzt im Werte dem Golde gleich steht, war im Mittelalter noch nicht bekannt.

Julius Cäsar Scaliger, welcher 1558 starb, gibt in seiner Schrift „Exercitationibus exotericis de subtilitate", die 1601 in Frankfurt a. M. erschien, an, daß man in den Gruben von Darien (Neu-Granada) eine metallische Substanz finde, „quod nullo igni,

nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit", die also durch kein Feuer und keine spanischen Künste zum Schmelzen gebracht werden konnte. Da nun in jener Gegend Platin wirklich vorkommt, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß Scaliger tatsächlich Platin in Händen hatte.

Mehrfach ist der Versuch gemacht worden, das erste Bekanntwerden des Platins weiter rückwärts zu verlegen, jedoch ohne Erfolg. So bezog Scherer 1801 eine Stelle in Balbins Geschichte von Böhmen (I. C. 14, p. 4) auf Platin, weil dort gesagt wurde, die Jesuiten sprachen Ende des 17. Jahrhunderts von einem im Riesengebirge vorkommenden „weißen Golde" (aurum album), von dem man schwören würde, es sei Silber, wenn nicht seine anderen Eigenschaften, z. B. die Unschmelzbarkeit im Feuer, die Unlöslichkeit in Salpetersäure, dagegen sprächen. — Weitere Versuche anderer Autoren gehen sogar dahin, den Alten die Kenntnis des Platins zuzuschreiben. So suchte Cortinovis[1]) 1760 nachzuweisen, daß das Elektrum der Alten Platin gewesen sei. Schweigger wies 1845 auf eine Stelle bei Pausanias hin, und Paravay suchte der Pariser Akademie klar zu machen, daß das plumbum candidum des Plinius[2]) zum Teil Platin gewesen sei. Diesen Auslegungen hat namentlich Kopp[3]) sehr energisch widersprochen.

Die erste wissenschaftliche Erwähnung und Benennung findet das Platin in einem Reiseberichte „Relation historica del Viage a la America meridional"[4]) von Don Antonio de Ulloa. Die Schrift erschien 1748. De Ulloa war 1735 mit einer französischen Expedition zur Gradmessung am Äquator nach der Westküste von Südamerika gegangen. In dem Berichte sagt er: „Im Distrikt von Choco (Columbien), welcher viele Bergwerke enthält, gibt es auch einige, deren Gold mit anderen Metallen und Mineralien gemischt auftritt und zur Extraktion, weil es von denselben eingehüllt wird, den Gebrauch des Quecksilbers erfordert. Manchmal werden dort Goldfunde gemacht, die man nicht verarbeitet wegen des Platinas in denselben (eines Minerals von solcher Widerstandsfähigkeit, daß es nicht leicht zu zerbrechen oder auf einem Amboß zu zertrümmern ist), denn diese Substanz kann weder durch Röstung noch durch

1) Opuscoli scelti sulla science.
2) Plin. Nat. hist. 34 (16), 47.
3) Gesch. d. Chemie 1847. IV. 222.
4) Vol. I, lib. VI, c. 10, p. 606.

irgend welche Extraktionsmittel, es sei denn mit viel Mühe und Kosten, beseitigt werden".

Platin war also damals in Südamerika ein wohlbekannter Begleiter des Goldes, der sich bei dessen Verarbeitung lästig machte.

Im Jahre 1741 hatte William Watson von Charles Wood Platin erhalten, welches jener aus Cartagena in Darien (Columbien) mitgebracht hatte, er beschrieb dies eigentümliche Halbmetall 1750 in den Philosophical Transactions. Scheffer hatte ebenfalls Platin erhalten, welches aus dem Goldsande des Flusses Pinto in Südamerika stammte; er untersuchte das Metall genauer und teilte der Stockholmer Akademie 1752 seine Untersuchungen mit in einer Abhandlung: „Von dem weißen Gold, oder siebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber vom Pinto, genannt".[1] Er fand, daß Platin in Scheidewasser unlöslich sei, sich aber in Königswasser löse; daß es im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar sei, sich mit andern Metallen legiere und mit Arsen zusammen schmelzen lasse. Er hält Platin für ein wahres, edles Metall. Die ersten Funde am Flusse Pinto waren schon lange vor de Ulloas Ankunft gemacht worden.

Weitere Arbeiten über Platin veröffentlichte 1754 Lewis.[2]) Reines Platin stellte erst Marggraf 1757[3]) her, welcher die Beobachtung machte, daß Platinlösungen mit Kalisalzen eine Fällung ergebe. Er erzeugte zuerst Platinschwamm. 1772 beschäftigte sich auch der kurpfälzische Gesandte in Paris, Graf von Sickingen, mit dem Platin, er fand die Schweißbarkeit desselben und stellte zuerst Platinblech und Platindraht her. Die Versuche wurden erst 1778 der Akademie mitgeteilt und 1782 erschienen die Versuche „Über die Platina" im Deutschen. 1784 beschrieb Achard ein Verfahren, um schmiedbares Platin zu erzeugen, er schmolz Arsen und Platin zusammen und glühte dann die Masse. Auf diese Weise stellte er den ersten Platintiegel her. Nach derselben Methode arbeiteten von 1787 an Chabanneau u. Jeannety. Im Jahre 1800 empfahl Knight[4]) das Platin zu lösen, mit Salmiak zu fällen, den Niederschlag in eine Form zu stampfen und zu reduzieren. Bald nachher fand ein Angestellter der Firma Johnson, Matthey u. Co. das Verfahren, um dichtes, walzbares Platinmetall zu erzeugen; dasselbe

1) Plata = Silber.
2) Philos. Transact. 1754 p. 638.
3) Abh. d. Berliner Akademie.
4) Tullochs Philos. Mag. 6, 1.

Verfahren kannte auch Wollaston, der es 1828[1]) veröffentlichte. Man glühte den Platinsalmiak, zerrieb den Platinschwamm unter Wasser, preßte die feuchte Masse zu einem Kuchen zusammen, der nach dem Ausglühen ausgehämmert und gewalzt wurde. Nach dieser Methode stellte oben genannte Platinfirma bereits 1809 eine Platinretorte von 13 kg Gewicht für die Schwefelsäurekonzentration her.

Einen großen Fortschritt bedeutete für die Platinindustrie die Einführung des Knallgasgebläses zum Schmelzen größerer Mengen des Metalles, welches 1847 Hare[2]) einführte und welches später von Deville u. Debray[3]) verbessert wurde.

Die ersten Versuche zur Scheidung der Nebenmetalle machte 1777 Bergmann.

Die ersten Platinfunde in Rußland wurden 1819 bei Verk-Isetsk im sibirischen Ural gemacht, sie wurden aber erst 1823 identifiziert. Humboldt, G. Rose und Ehrenberg besuchten 1829 die Lagerstätten. Die Ausbeutung der Lagerstätten bei Nischny-Tagilsk begann 1824. Im Jahre 1825 wurde auch im Kreise Gorablagodat Platin entdeckt, aber erst 1867 fing man an die Lager auszubeuten. 1825 wurden im Revier von Nischny-Tagilsk bereits 29 Seifen bearbeitet.

Über die Verwendung des Platins in der ersten Zeit erfahren wir durch eine Mitteilung von Baumé u. Macquer an die Pariser Akademie 1758, daß zunächst die spanische Regierung verboten hatte, das Metall in den Handel zu bringen, da es zur Verfälschung von Gold benutzt wurde, dem man ziemlich viel zusetzen kann, ohne daß die Farbe sich wesentlich ändert. 1735 soll sogar die spanische Regierung das Platin, den lästigen Begleiter des Goldes in den Wäschen am Fluß Pinto, in das Meer zu werfen befohlen haben. 1778 erging ein Befehl des Königs von Spanien: alles Platin an die Krone abzuliefern. Der Regierung wurde aber erst dann Metall eingeliefert, als sie sich 1788 entschloß, einen Preis von 17,60 ℳ pro kg auszusetzen. Im ganzen wurden 1900 kg eingeliefert. Später verschlechterte die spanische Regierung selbst ihre Münzen mit Platin.

In der russischen Münze hatten sich anfangs ziemlich große Mengen von Platin angehäuft. Da das Metall sich ganz gut ver-

---

1) Philos. Transact. 1829 **1**, 1.
2) Phil. Mag. 1847 p. 356.
3) Ann. Chem. Phys. **56**, 585.

münzen ließ, so begann man 1828 Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücke zu prägen. Die Dreirubelstücke wogen 10,36 g. 1845 wurden jedoch die Münzen wieder eingezogen, da der Platinpreis sehr schwankte und viele Münzen ausgeführt wurden. Bis 1845 waren im ganzen 14250 kg Platin vermünzt worden. Da von diesem Zeitpunkt ab die russische Regierung das Metall nicht mehr zu festen Preisen kaufte, so sank die Produktion von über 3000 kg auf ca. 200 kg herunter. Die Besitzer der Platinvorkommen fanden dann einen Abnehmer in der Firma Johnson, Matthey u. Co. in London, welche den jeweiligen Marktpreis lange Zeit feststellte und den Platinhandel bis in die neuere Zeit fast monopolisierte.

Vorkommen des Platins.

Für die technische Platingewinnung kommt nur das gediegene Platin in Betracht. Es findet sich meist in Gestalt von Körnern in Geröll- und Sandablagerungen, den Seifen. Bisweilen kommen auch größere Klumpen vor, so wurde 1897 in Columbien ein Klumpen von ca. 1 kg gefunden; von den russischen Lagerstätten sind mehrere solcher Stücke bekannt. Im Demidoffmuseum (Petersburg) werden Platinklumpen von 2—9,62 kg aufbewahrt, der größte soll sogar 16 kg wiegen. Der wichtigste Fundort für Platin ist das Gouvernement Perm (Ural); die Zentren der Platingewinnung sind am Ostabhange des Ural der Berg Blagodat, am Westabhange Nischny-Tagil. Die Platinfelder haben zu beiden Seiten eine Ausdehnung von ca. 130 km. Es finden sich noch Ablagerungen bei Bogoslow, Kuschwinsk, Isetsk, Newiansk und andern Orten.

In Columbien sind von Bedeutung die Wäschen im Departement Canca (El Choco), wo Platin mit Gold zusammen vorkommt. In Brasilien findet sich Platin in den Goldsanden von Minas Geraes. In Neu-Süd-Wales tritt Platin in den Sanden des Richmond- und Tweedriver auf und steht bei Broken Hill an. 1887 wurde hier bei Fifield ein größeres Lager nachgewiesen, aber erst 1893 wurde das Metall beim Goldwaschen gewonnen. In den Goldsanden von Californien findet sich ebenfalls etwas Platin, ebenso soll der Goldstaub von Klondyke platinhaltig sein; sogar der Rheinsand enthält angeblich 0,0004 % Platin. Wahrscheinlich finden sich kleine Mengen Platin in allen Olivin und Serpentin führenden Gesteinsschutten.

Bergmännischer Betrieb findet nur in Rußland statt. Der Gehalt der Platinsande nimmt ständig ab. Im Revier Nischny-Tagilsk enthielt der Sand 1825 74,6 g Platin in der Tonne, 1895 nur noch

2,3 g. Die Seifen von Gorablagodat sind jetzt noch ärmer; der Gehalt derselben betrug jedoch 1870 noch 31,1 g.

Das gewonnene Rohplatin ist nun noch keineswegs reines Metall, russisches hält 71—89 % und zwar liefern die Wäschen am Flusse Isset auf den Syndikatsgruben Platin mit 85 %, die Ländereien des Grafen Schuwaloff Platin mit 82 %, und die Besitzungen des Fürsten Demidoff ein Platin mit nur 75 % Platin. Columbisches Platin hält 68—78 %, das von Borneo 70 %, californisches 79 %.

Die Seifen liegen an Flüssen, zuweilen auch mehrere Meter (bis 20 m) darunter. Der Bergbau ist demnach Tagebau oder Tiefbau (Pfeilerbau).

Gewinnung des Platins.

Die Gewinnung des Rohplatins aus dem Sand und Geröll geschieht durch einen einfachen Waschprozeß. Um das Platin aus dem „Pesok" oder „Plast" (goldführende Schicht) auszuscheiden, müssen die sandigen tonigen Massen zu einer Trübe verrührt und die groben Steine abgeschieden werden; dies geschieht in horizontalen Siebtrommeln oder eisernen Rührbottichen. Das Aussondern der Platinkörner aus der Trübe wird auf einfachen hölzernen Waschherden oder in Schleusen vorgenommen. Die Methode ist sehr unvollkommen. D. Levat schätzt den Platinverlust beim Waschen bei einem Gehalt von 2,6 g Platin pro Tonne auf 0,27 g, daneben rechnet er auf Diebstahl 0,43 g pro Tonne, so daß man mit 27 % Verlust arbeitet. Die Grenzen der Abbauwürdigkeit einer Seife liegen zwischen 0,25—1,11 g pro Tonne. Kleine Mengen Platinsande werden auch von den sogen. Starateli um Lohn auf kleinen Waschherden verwaschen.[1]) Platin wird in Rußland nur Mai bis September gewonnen. Seit zwei Jahren stehen auch Schwimmbagger auf dem Ural in Anwendung;[2]) sie leisten zur Beseitigung der überlagernden Schicht 10 cbm für 1,50 ℳ, d. i. 30 % der Kosten für Handarbeit. Die Sandbagger heben 1 t Alluvialschotter für die Verwaschung für 15 Pf. Der Bagger spart also 51—57 % an Kosten, er ist aber nicht imstande die platinführende Schicht, den Grund der Seife, den reichsten Teil, reinlich auszuheben.

Der Ural liefert jährlich 5—6000 kg Platin mit 15—20000 Menschen. Nach offiziellen Angaben[3]) wurden 1899 in Rußland

1) G. Siebert, Prometheus 1902, 632.

2) Rainer, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, 50, Vereinsm.

3) Statist. Sammelwerk d. B.- u. H.-W. Rußlands 1901 Loransky.

2855817 t Sand verwaschen und daraus 5918 kg Platin gewonnen, daneben noch 50 kg aus Goldwäschen.

Die Platinkonzentrate werden verarbeitet von den Firmen Johnson, Matthey u. Co. in London, Heräus in Hanau, Desmoutis u. Lemaire in Paris, seit 1875 von Kolbe u. Lindfors und seit 1887 von den Tentelef-Werken in Petersburg. 1898 wurde eine französisch-russische Gesellschaft, die Comp. Industrielle du Platine in Paris gegründet.

Der von den Petersburger Firmen angewandte Prozeß[1]) der Raffination besteht darin, daß man Rohplatin in Königswasser löst, mit Salzsäure mehrmals zur Trockne verdampft, bis alle Salpetersäure vertrieben ist, mit verdünnter Säure aufnimmt und filtriert Der auf dem Filter verbleibende Rückstand, bestehend aus Sand, Chromeisenstein und verschiedenen Platinmetallen, geht zur Scheidung an deutsche Fabriken. Aus der Lösung fällt man das Platin mit Salmiak, preßt den Niederschlag zu einem Kuchen zusammen und erhitzt bis zur Rotglut. Der entstehende Platinschwamm wird im Mörser komprimiert und im Knallgasgebläse in einem aus Kalktuffblöcken bestehenden Ofen, welcher bis zu 18 kg faßt, eingeschmolzen. Die ausgegossenen Barren werden geschmiedet und ausgewalzt.

Ganz ähnlich verfahren die anderen Platinschmelzen. Heräus in Hanau[2]) löst das rohe Erz in etwas verdünntem Königswasser unter Druck. Die Lösung wird eingedampft, die trockne Masse auf 125° erhitzt, wodurch Palladium und Iridium in Chlorür verwandelt werden, dann nimmt man mit Salzsäure auf, versetzt mit Salmiak, wodurch sich reiner Platinsalmiak abscheidet, während sich beim Eindampfen der Mutterlauge Iridiumsalmiak abscheidet. (Versetzt man direkt die Platinerzlösung mit Salmiak, so fällt ein Eisen und Iridium haltiger Platinniederschlag; das meiste im Handel befindliche Platin ist deshalb nicht ganz rein, sondern enthält, wie die russischen Platinmünzen, bis 2 % Iridium.) Nach der Abscheidung der Platin- und Iridiumniederschläge fällt man die andern noch in Lösung befindlichen Metalle mit Eisen, zieht den Niederschlag zur Entfernung des Eisens mit Salzsäure aus, löst ihn in Königswasser, fällt wieder Platin und Iridium und gewinnt aus Mutterlauge und Erzrückstand Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium. Die Weiterbehandlung des Platinsalmiak ist dieselbe, wie oben angegeben.

---

1. Min. Industry 1898, 540.

2) Philipp, Ber. Entw. chem. Ind. 1, 199.

Deville u. Debray[1]) versuchten die Trennung des Platins von den Begleitmetallen auf trockenem Wege. Platinerz wurde mit Bleiglanz, Glas und Borax eingeschmolzen, dann Bleiglätte zugesetzt, von dem erhaltenen Blei-Platinregulus das am Boden sitzende Osmiridium abgetrennt und das bleihaltige Platin abgetrieben. Eine andere Methode derselben Verfasser[2]) bestand darin, das verunreinigte Platin mit der zehnfachen Bleimenge einzuschmelzen und den Regulus mit Salpetersäure zu behandeln, wobei auch Platin in Lösung ging. Diese Verfahren werden nicht mehr benutzt.

Dagegen ist seit 1896 ein elektrolytisches Verfahren[3]) zur Scheidung platinhaltigen Goldes im Großen in Anwendung. Die Legierung wird in Platten gegossen, die als Anoden in einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten Goldchloridlösung der Elektrolyse unterworfen werden. Platin geht hierbei mit in Lösung, scheidet sich aber nicht mit dem Golde zusammen an der Kathode ab. Das Verfahren wird ausgeübt von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg und der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a/M. Das Verfahren wurde von Wohlwill ausgearbeitet.

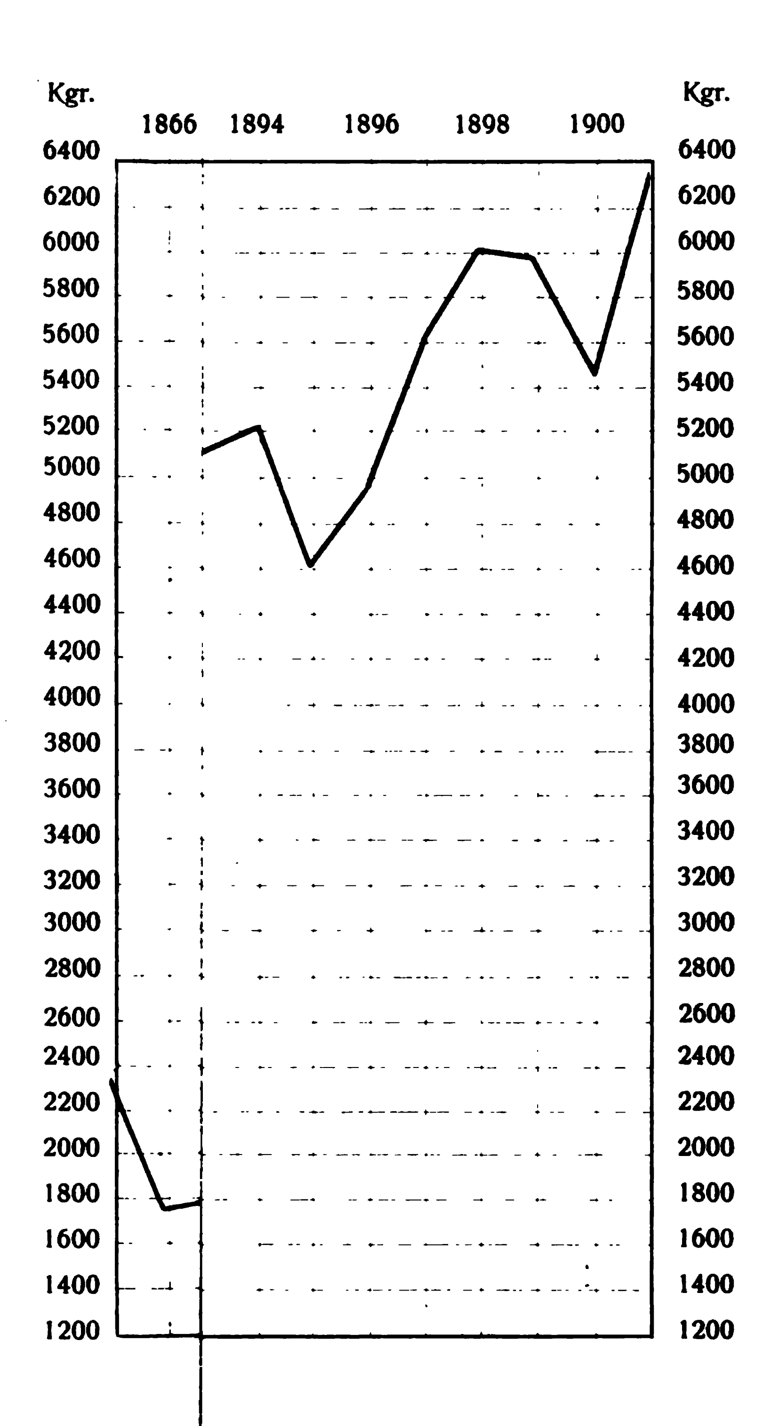
Produktion und Preis des Platins.

Fortlaufende Produktionsangaben der russischen Platinerzeugung gibt es erst seit 1870. Aus früherer Zeit sind aber aus einzelnen Jahren Zahlen bekannt, die ich nachstehend mit den Quellen angebe. Die in der Tabelle mit * versehenen Zahlen sind Schätzungen, demnach sind auch die Zahlen der fünfjährigen Produktionen bis 1870 nicht zuverlässig. Weiter sind mehrere andere Angaben der Platinproduktion in größeren Zeiträumen bekannt geworden, deren Zuverlässigkeit jedoch auch nicht ganz fest steht.

Rußland:

1825—45 30381,3 kg (Burdakow)[4]), davon lieferte Nischny-Tagilsk 29542,2 kg.
1824—50 33570,8 kg (Tschewkin u. Oserski)[5])
davon Nischny-Tagilsk 32432,4 kg
Gorablagodat 491,4 „
Goldseifen 657,0 „
1824—64 41967 kg (Philips).
1825—95 89327,5 kg (Krusch).[6])

1) Ann. Chim. Phys. 56, 385. 61, 5.
2) Compt rend. 81, 893.
3) D. R. Pat. 90276 u. 90511. Wohlwill, Z. f. Elektroch.
4) Glückauf 1898, p. 396.
5) Rußlands Bergwerksproduktion, Leipzig 1852.
6) Nutzbare Lagerstätten Rußlands.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

Platinproduktion Rußlands 1825—1902 in kg.

1825	164				
26	770	1851	185	1876	1574
27	1985	52	122	77	1724
28	1491	53	90*	78	2066
29	1620*	54	60*	79	2262
30	1753	55	16	80	2951
1825—30	**7783**	**1851—55**	**473**	**1876—80**	**10577**
1831	1755	1856	100*	1881	2981
32	2027	57	300*	82	4077
33	1951	58	500*	83	3520
34	1702	59	700*	84	2230
35	1720	60	999	85	2587
1831—35	**9155**	**1856—60**	**2599**	**1881—85**	**15395**
1836	1700*	1861	1500*	1886	4310
37	1700*	62	2326	87	4502
38	1748	63	492	88	2713
39	1505	64	436	89	2632
40	1523	65	2273	90	2841
1836—40	**8176**	**1861—65**	**7027**	**1886—90**	**16998**
1841	1777	1866	1745	1891	4226
42	1994	67	1767	92	4570
43	3927	68	1623	93	5094
44	1000*	69	1780	94	5202
45	770	70	1949	95	4406
1841—45	**9468**	**1866—70**	**8864**	**1891—95**	**23498**
1846	192	1871	1862	1896	4930
47	175*	72	1382	97	5602
48	175*	73	1574	98	6011
49	175*	74	2016	99	5962
50	164	75	1541	1900	5438
1846—50	**881**	**1871—75**	**8375**	**1896—1900**	**27943**
				1901	6328
				1902	7306

(Offizieller) Report for the Columbian Exhibition 1893.
Tschewkin u. Oserski, Rußlands Bergwerksprod. Leipzig 1852.
Matthai, Rußlands Industrie. Leipzig 1872.
Schnitzler, Eng.- and Min. Journ.
Roscoe Schorlemmer.
Sbornik statisticheskekh Svedenie o Gornozavodskoi Premyshlennostye Rossie. Petersburg.

Die Produktionszahlen Rußlands zeigen deutlich das Abfallen der Produktion von 1845 ab, nach Einstellung der Ausmünzung, weiter seit Mitte der 50er Jahre den wachsenden Bedarf an Platin namentlich durch die Verwendung in der chemischen Industrie und später der Elektrotechnik. Tafel XVIII.

Die offiziellen Produktionszahlen entsprechen nicht der wirklichen Ausbeute, da bis zu 25% des Metalles gestohlen werden.

In Columbien wurden nach Angaben von Don Vinc. Restrepo bis 1778 1943 kg Platin gewonnen. Später kamen englische Kaufleute und kauften große Quantitäten zu 100 ℳ das Kilo. Humboldt (Reise 1819—20) schätzt die jährliche Ausbeute auf 545 kg. Der Preis an der Grube betrug 68 ℳ, in Paris 220—240 ℳ pro kg. Cochrane schätzt 1824 die Produktion auf 500 kg jährlich. Die Ausbeute sank jedoch später wegen der Abschaffung der Sklaverei und Erschöpfung der Lager. Um 1880 wurden nur ca. 180 kg gewonnen; 1888 44 kg, 1889 47 kg. In den letzten Jahren stieg infolge der hohen Preise auch die Produktion wieder; sie betrug 1896 309 kg, 1897 351 kg, 1900 356,5 kg. Offizielle Angaben fehlen. Von 1737 bis 1900 dürften 16—20000 kg Platin dort gewonnen worden sein.

Die Vereinigten Staaten gewinnen Platin nur in der Münze von San Francisco und Philadelphia bei der Scheidung californischer Goldbarren.

Canada produziert ebenfalls geringe Platinmengen, 1887—91 durchschnittlich 44 kg, die Ausbeute geht aber stark rückwärts. Weitere Zahlen folgen in der kleinen Tabelle.

Neu-Süd-Wales gewinnt in dem Golddistrikt Fifield ebenfalls etwas Platin, die Menge nimmt aber auch ab.

Borneo soll jährlich 50 kg Platin liefern, genaue Angaben hierüber fehlen.

Die Produktion dieser Länder seit 1880, soweit Zahlen bekannt sind, folgt in nachstehender Tabelle. Die Mengen verschwinden gegen die russische Produktion vollständig.

Platinproduktion in kg.

	Canada	Verein. Staaten	Neu-Süd-Wales		Canada	Verein. Staaten	Neu-Süd-Wales
1880	—	3,1	—	1891	65,4	14,0	—
1881	—	3,1	—	1892	12,7	10,9	—
1882	—	6,2	—	1893	5,6	9,3	—
1883	—	6,2	—	1894	2,9	6,0	—
1884	—	4,7	—	1895	10,3	4,7	—
1885	—	7,8	—	1896	1,8	6,2	75,8
1886	—	1,6	—	1897	3,7	6,2	61,2
1887	43,6	14,0	—	1898	—	9,3	38,9
1888	46,7	15,6	—	1899	1,7	0,0	19,8
1889	34,2	15,6	—	1900	2,1	5,4	15,6
1890	31,1	18,6	—	1901	—	44,0	—

Produktion der Verein. Staaten nach Mineral Industry.
" von Canada " Geological Survey.
" " Neu-Süd-Wales " Annal. Report of the Departement of Mines u. Agric.

Von der russischen Platinproduktion wird ca. ein Drittel direkt nach Deutschland eingeführt. In der Statistik des Deutschen Reichs erscheint jedoch Platin erst seit 1899 als besonderer Artikel.

Es wurden eingeführt: 1899 1768 kg, 1900 1268 kg, 1901 1751 kg.

1884—97 lieferte Rußland 30024 kg Platin nach Nordamerika. Nach Angabe G. Sieberts[1]) verteilt sich der Platinverbrauch auf einzelne Industrien wie folgt: Zahnindustrie 50 %, Chemische Industrie und Elektrochemie 30 %, Elektrotechnik, Bijouterie usw. 20 %.

Preis des Platins pro kg.

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1867	726	1876	848	1885	1000	1894	1300
1868	681	1877	867	1886	1008	1895	1475
1869	654	1878	866	1887	1006	1896	1625
1870	634	1879	973	1888	1056	1897	1750
1871	620	1880	958	1889	1100	1898	1800
1872	620	1881	876	1890	1900	1899	2050
1873	794	1882	814	1891	1675	1900	2400
1874	794	1883	948	1892	1100	1901	2580
1875	829	1884	1006	1893	1275	1902	2550

Fünfjähriger Durchschnittspreis.

	ℳ		ℳ
1867—70	673,4	1886—90	1231,5
1871—75	731,3	1891—95	1565,0
1876—80	902,4	1896—1900	1925,0
1881—85	928,9		

Preise berechnet nach:

1867—82 M. Raynor.
1882—87 Franklin Institute 1898. 210.
1888—1901 Privatmitteilung der Platinschmelze G. Siebert, Hanau.

In der nebenstehenden graphischen Aufzeichnung der Preisschwankungen, Tafel XIX, ist von 1881 ab eine Darstellung G. Sieberts benutzt, welche noch deutlicher als die Tabelle die Schwankungen, auch innerhalb eines Jahres, erkennen läßt. Die Zahlen der Tabelle sind Jahresdurchschnittspreise.

Der Finder des ersten Platins in Rußland erhielt 25 ℳ für das Kilogramm im Jahre 1819. Der erste Pächter in Nischny-Tagilsk bezahlte 1825 30—55 ℳ und verkaufte das Rohmetall mit 110 ℳ. Die Regierung bezahlte etwa 302,5 ℳ bei der Einlieferung des Platins zur Münze, jedoch wurden noch Abzüge von 10—15 % gemacht.

1) Prometheus 1902. 632.

Die Firma Johnson, Matthey u. Co. bezahlte 1867—77 210 ℳ für das kg Rohmaterial, nach 1877 315 ℳ. 1895/96 958 ℳ. Aus einer amtlichen Veröffentlichung des Bergkommités in Petersburg geht hervor, daß bezahlt wurde

1897	1121—1174 ℳ	für das kg Rohplatin
1898	1292,5—ℳ	„ „ „ „
1899	1483,5—1694,5 ℳ	„ „ „ „

Die Affinationskosten sollen sich auf ca. 40 ℳ pro kg belaufen. Die Firma Johnson, Matthey u. Co. monopolisierte bis in die 90er Jahre den ganzen Platinhandel. Die Besitzer der Platingruben waren alle von dieser Firma abhängig. Im Jahre 1898/99 hat sich ein Syndikat gebildet, welches sämtliche verkäuflichen Platingruben erworben hat, zum Teil sehr teuer, so daß die Selbstkosten des Platins höhere sind als früher. Die in dem Schaubilde dargestellte plötzliche Steigerung des Preises im Jahre 1890 war auf ein reines Börsengeschäft zurückzuführen. Einerseits wird angegeben: Die Firma Johnson, Matthey u. Co. habe diese abnormen Preisverhältnisse geschaffen, um Mitbewerber zu verdrängen, andrerseits wird diese unnatürliche Preisbewegung einem merkwürdigen Zusammentreffen verschiedener Umstände zugeschrieben.

Durch A. v. Humboldt sind uns noch einige Preise für verarbeitetes Platin aus den 20er Jahren vorigen Jahrhunderts bekannt geworden. Man bezahlte für das kg:

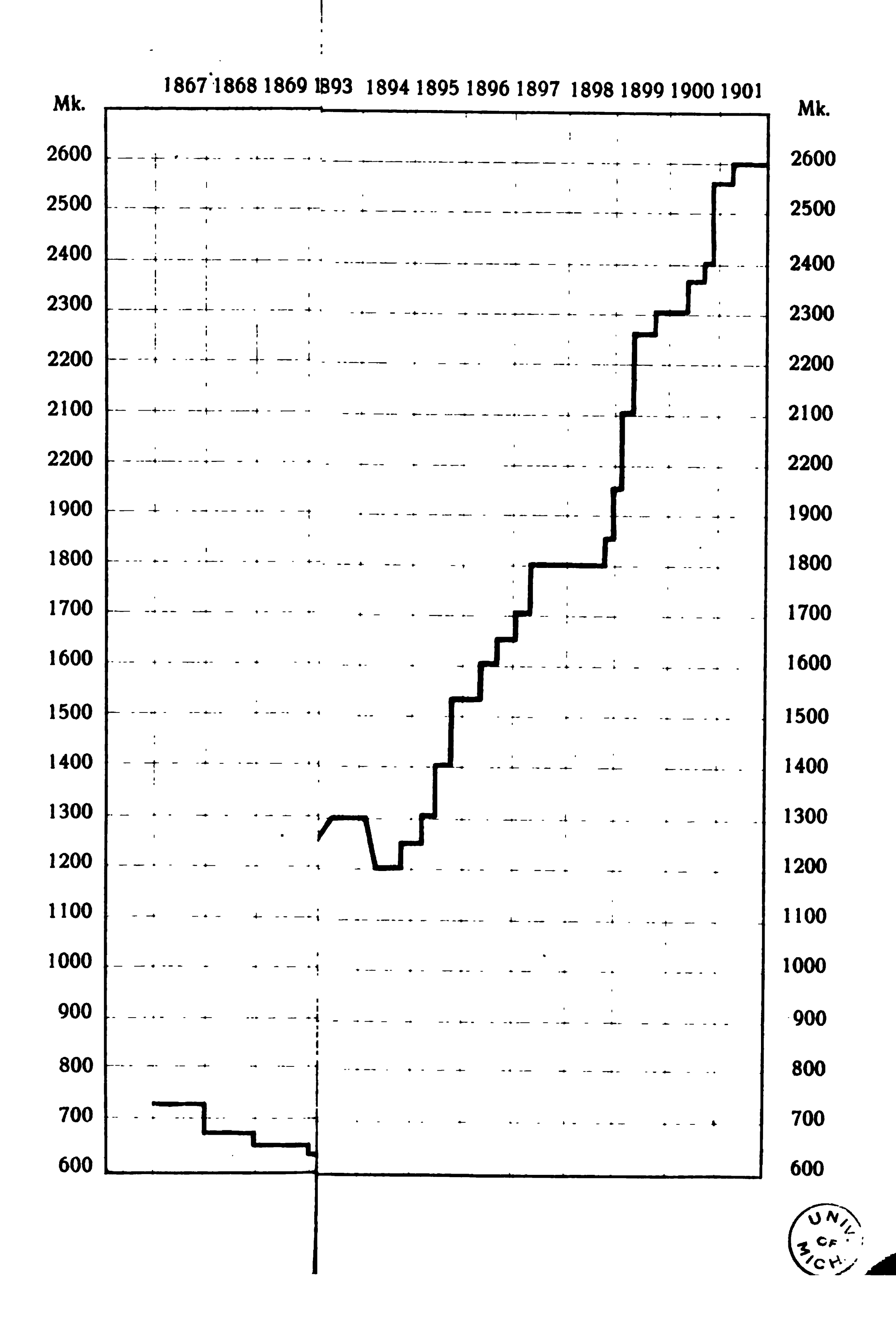
1822	ca.	560 ℳ	1825	ca.	1300 ℳ
1823	„	810 „	1826	„	1300 „
1824	„	1000 „	1827	„	1000 „

Platinmetalle.

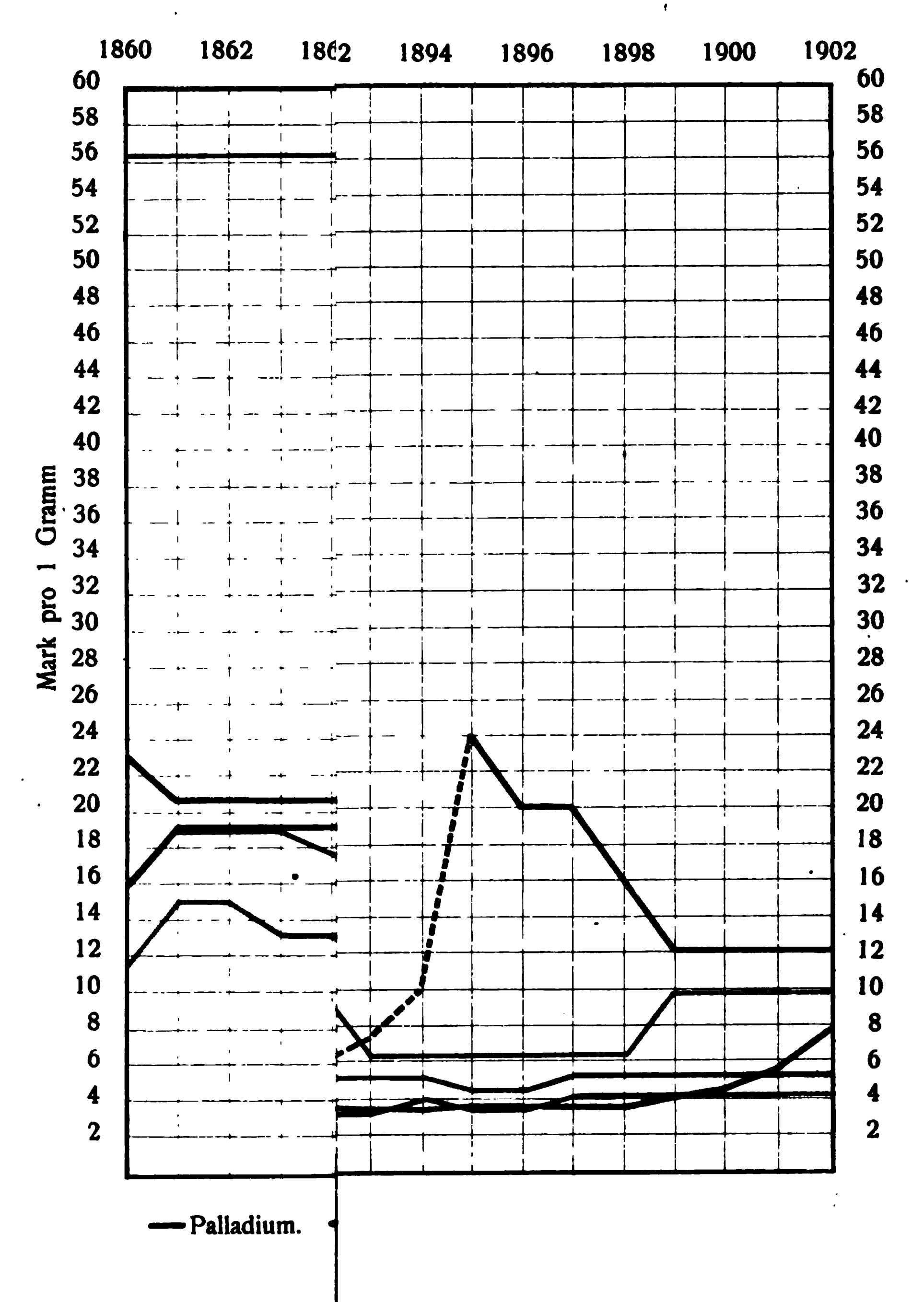
Palladium.

Palladium wurde zuerst bekannt 1803 durch ein anonymes Schreiben aus London, welches besagte, daß bei dem Handlungshause Forster dieses neue Metall „Palladium oder neues Silber“ zu verkaufen sei. Wollaston zeigte dann 1804 an, daß er der Entdecker des Palladiums sei und beschrieb das Verfahren seiner Gewinnung.

Palladium findet sich ziemlich rein mit Platin zusammen. Es kommt auch gediegen und mit Gold legiert vor (Brasilien, Kaukasus). Zur Gewinnung des Palladiums neutralisiert man die Chloridlösung


1867 1868 1869 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901
Mk.
Mk.
2600
2500
2400
2300
2200
2100
2200
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600

mium,



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

der Platinrückstände mit Soda und fällt das Palladium mit Merkuricyanid. Durch Glühen des Palladiumdicyanides erhält man Palladiumschwamm. Auch fällt man (Bunsen) aus der Chloridlösung mit Kaliumjodid Palladiumdijodid und glüht.

Über die jährlich gewonnenen Mengen ist nichts zu erfahren. Preise folgen weiter unten.

Rhodium.

Als Wollaston 1804 sich als Entdecker des Palladiums anzeigte, kündigte er zugleich an, noch ein neues Metall, das Rhodium, im Platin gefunden zu haben. Den Namen *ῥοδόεις*, rosig, erhielt es wegen der roten Farbe der Lösungen.

Außer in Platin soll Rhodium mit Gold legiert als Goldrhodium vorkommen. Man schmilzt nach Deville und Debray die mit Eisen gefällten Platinmetalle mit Blei und Glätte, löst in Salpetersäure, glüht den Rückstand mit Baryumdioxyd und kocht mit Königswasser; nachdem das Baryum ausgefällt ist, dampft man die Lösung ein und glüht. Matthay schmilzt die Platinrückstände mit Kaliumbisulfat und laugt das Rhodiumsulfat aus. Verwendung findet Rhodium, außer zu Legierungen mit Platin, nicht.

Die Produktion ist ihrer Menge nach unbekannt. Preise folgen weiter unten.

Iridium.

Bei der Untersuchung von Platinrückständen 1802 fanden Tennant, Descotils, Fourcroy und Vauquelin, daß noch ein neues Metall in denselben vorhanden sein müsse. Tennant zeigte dann 1804, daß die Platinrückstände zwei neue Metalle enthielten, das Iridium (wegen der verschiedenen Farben seiner Salze so genannt) und das Osmium (*ὀσμή* Geruch).

Iridium findet sich im Platinerz 1—2 % und in größerer Menge in dem damit vorkommenden Platiniridium und Osmiridium.

Das bei der Platingewinnung erhaltene Rohiridium wird mit Baryumnitrat geglüht, mit Wasser gelaugt, Osmium durch Behandeln mit Salpetersäure verflüchtigt, Iridiumoxyd mit Baryum gefällt, in Königswasser gelöst und als Iridiumsalmiak ausgefällt, welcher beim Glühen reines Iridium gibt. Zur Iridiumgewinnung schmilzt man auch die Rückstände der Rhodiumgewinnung mit Ätzkali und Salpeter, beim Auslaugen beibt Iridium und Eisen zurück; letzteres wird durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat entfernt.

Iridium findet Verwendung zu Legierungen mit Platin für Normalmasse, neuerdings auch noch zu Spitzen an Schreibfedern. Die Höhe der jährlichen Erzeugung ist unbekannt, sie soll ca. 170 kg betragen. Offizielle Angaben sind nur von den Vereinigten Staaten bekannt, welche in den letzten Jahren als eigene Erzeugung angaben: 1898 0,26 kg, 1899 0,17 kg, 1900 0,24 kg, 1901 7,59 kg. In Rußland ist es verboten Iridium zu besitzen; dasselbe muß an die Münze abgeliefert werden, welche ungefähr einen Stock von 2000 kg haben muß.

Die Preise in den einzelnen Jahren folgen weiter unten.

Osmium.

Das erste Bekanntwerden des Osmiums ist eben bei Iridium erwähnt.

Nach Deville und Debray schmilzt man Osmiridium mit Baryumdioxyd, bringt die erkaltete Masse in eine Glasretorte, versetzt mit Salz- und Salpetersäure, und destilliert das flüchtige Osmiumtetroxyd ab in Ammoniak. Osmium wird aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Kohlentiegel geglüht. Erst durch den elektrischen Lichtbogen gelang es, Osmium zu verflüssigen. Osmium findet als Osmiridium Verwendung zu Spitzen an Schreibfedern und Zapfen für Kompasse, als Osmium in den Glühfäden der Osmiumlampe.

Über die Menge der Erzeugung ist auch nichts bekannt.

Preisangaben finden sich weiter unten.

Ruthenium.

Osann glaubte 1828 im Platinerz vom Ural drei neue Metalle nachgewiesen zu haben, wovon er eines Ruthenium nannte. Später widerrief er die Existenz desselben. Claus fand dann 1845 tatsächlich ein neues Metall, für welches er den Namen Ruthenium beibehielt.

Ruthenium findet sich im Platinerz und im Osmiridium auch als Laurit oder Ruthensulfid $Ru_2 S_3$.

Es wird erhalten aus ruthenhaltigem Osmiridium. Nach der Verflüchtigung des Osmiums schmilzt man den Rückstand mit Kali und Salpeter, löst die Masse in Wasser und destilliert im Chlorstrome, wobei Rutheniumtetroxyd sich verflüchtet, welches in Kalilauge aufgefangen wird. Durch Alkohol fällt man das Sesquioxyd und reduziert dieses im Leuchtgasstrom.

Ruthenium findet keine technische Verwendung.

Preise von Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium für 1 Gramm.

Jahr	Palladium ℳ	Rhodium ℳ	Iridium ℳ	Osmium ℳ	Ruthenium ℳ
1860	56,10	22,70	11,50		
1861	56,10	20,75	15,00	16,00	18,90
62	56,10	20,75	15,00	19,00	18,90
63	56,10	20,75	13,20	19,00	18,90
64	56,10	20,75	13,20	19,00	—
65	56,10	20,75	11,30	19,00	16,50
1861—65	**56,10**	**20,75**	**13,58**	**18,40**	**18,30**
1866	56,01	20,75	11,30	19,00	16,50
67	56,01	20,75	11,30	19,00	22,70
68	58,88	20,75	11,30	19,00	22,70
69	40,80	20,75	9,40	3,90	10,50
70	40,80	10,60	8,50	3,90	10,20
1866—70	**50,50**	**18,72**	**10,36**	**12,96**	**16,52**
1871	40,80	8,50	3,90	4,00	10,20
72	40,80	8,50	3,90	4,00	10,20
73	39,10	9,00	3,90	4,50	11,90
74	39,10	9,00	3,90	5,10	11,90
75	4,30	9,50	4,30	5,15	12,00
1871—75	**32,80**	**8,90**	**3,98**	**4,55**	**11,24**
1876	4,30	9,50	4,30	5,10	12,00
77	4,30	8,00	4,00	5,00	14,00
78	4,30	8,00	4,00	5,00	14,00
79	4,30	8,00	5,00	5,00	14,00
80	3,00	8,00	5,00	5,00	14,00
1876—80	**4,04**	**8,30**	**4,46**	**5,00**	**13,60**
1881	3,00	8,00	5,00	5,00	14,00
82	4,00	8,00	5,00	5,00	14,00
83	4,00	4,00	5,00	5,00	14,00
84	4,00	4,00	5,50	5,00	14,00
85	4,00	4,00	5,50	5,00	14,00
1881—85	**3,80**	**5,60**	**5,20**	**5,00**	**14,00**
1886	4,00	4,00	5,50	5,00	14,00
87	4,00	4,00	5,50	5,00	14,00
88	4,00	4,00	5,50	5,00	12,00
89	5,00	6,00	6,00	5,00	12,00
90	6,00	6,00	5,50	4,00	12,00
1886—90	**4,60**	**4,80**	**5,60**	**4,80**	**12,80**
1891	5,00	6,00	5,50	4,00	10,00
92	3,25	6,00	5,00	3,50	10,00
93	3,25	—	5,00	3,50	6,50
94	4,00	—	5,00	3,50	6,50
95	3,25	25,00	4,50	3,50	6,50
1891—95	**3,60**	**12,30**	**5,00**	**3,60**	**7,90**
1896	3,25	20,00	4,50	3,50	6,50
97	4,00	20,00	5,00	3,50	6,50
98	4,00	16,00	5,00	3,50	6,50
99	4,00	12,00	5,00	4,00	10,00
1900	4,00	12,00	5,00	4,50	10,00
1896—1900	**3,85**	**16,00**	**4,90**	**3,80**	**7,90**
1901	4,00	12,00	5,00	5,75	10,00
1902	4,00	12,00	5,00	7,50	10,00

Nach Großhandelspreislisten von E. Merck, Darmstadt.

Antimon.

Geschichtliches.

Den Alten war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Antimonpräparate benutzt wurde. Vielleicht hat man dabei auch das Metall erhalten, jedenfalls aber wurde es als solches nicht gebraucht. Basilius Valentinus[1]) gibt Ende des 15. Jahrhunderts die erste vollständige Geschichte des Metalles. Seit Basilius' Zeiten stellten die Alchemisten eine Menge Antimonpräparate her. Schon Dioscorides (V. 99, V. 53) und Plinius (Hist. nat. 33, 33. 34) kannten das schwarze Schwefelantimon unter dem Namen stimmi (*στίμμι*) und stibium. Plinius (Hist. nat. 33, 101) führt an: „Stimi appellant alii stibi". Aus letzterem Worte ist stibium entstanden. Dioscorides sagt: „Das beste *στίβι*, *στίμμι*, ist strahlig glänzend, zerbrechlich". Er unterscheidet männliches und weibliches Erz. Man erhitzte das Erz zwischen Kohle und blies mit einem Blasebalg Luft auf, bis es anfing zu glühen, „brennt man es länger, so verwandelt es sich in Blei". Man setzte also die Röstung zur Herstellung der schwarzen Augenfarbe nicht so lange fort, bis das regulinische Metall zum Vorschein kam. Das schwarze Schwefelantimon wurde nämlich damals im Orient benutzt, um die Augenbrauen zu färben. Hierauf deuten auch im alten Testament Stellen in Ezechiel und im 2. Buch der Könige (9. Kap. 30 V.). An ersterer Stelle heißt es: *ἐστιβίζου τοὺς ὀφθαλμόυς σου* (du schminktest dir die Augen mit Spießglanz); an der andern ebenso; sie (Isebel) schminkte ihr Angesicht. Bis 1787 bedeutet stibium oder Antimonium immer das Schwefelmetall. Den arabischen Chemikern des 8.—11. Jahrhunderts war die Substanz ebenfalls bekannt. Das Wort Antimon kommt zuerst bei Constantinus Africanus um 1100 vor. Basilius Valentinus gebraucht als erster den Namen Spießglas, später Spießglanz; er wußte auch, daß in demselben Schwefel enthalten sei. Die Gewinnung des Metalles aus Spießglanz beschrieb er in seiner „Wiederholung des großen Steines der uralten Weisen", er sagt: „Der Antimonium ist ein Herre in der Medicin; aus ihm wird mit Weinstein und Saltz ein König gemacht; so man dem Spiessglass im Schmelzen etwas vom Stahl und Eisen zugiebt, giebts durch einen Handgriff einen

1) Kopp, Gesch. d. Chemie 1847. IV. 99.

wunderbaren Stern, so die Weisen vor uns den philosophischen Signatstern geheissen haben.“ Im „Triumphwagen des Antimonii“ schreibt er: „Man nimmt gut Ungerisch Spiessglass und so vielen roten Weinstein und halb so viel Salpeter; diese Stück zusammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fliessen lassen und nach diesem ausgegossen in ein Giessbuckel und erkalten lassen, so findet man einen regulum.“ Durch Umschmelzen mit denselben Zusätzen soll er gereinigt werden. Basilius spricht von dem Metall, wie von einer längst bekannten Sache; er fand Verwendung zu Schriften für Druckereien, zu Legierungen für Spiegel, Amulette, Glocken. Er hält das Antimon für eine Abart des Bleies und nennt das Spießglanzmetall „das Blei des Antimonii“. Ausdrücklich betont er, daß der Regulus mit dem Stern und ohne solchen vollkommen einerlei sei. Die von ihm beschriebene Methode, das Metall herzustellen, wurde von allen folgenden Chemikern benutzt. Basilius gab auch das Verfahren an, Gold mit Antimon zu reinigen; auch kannte er Hartblei und die Eigenschaft des Antimons, Blei zu härten.[1]) Matthesius sagt vom Antimon in seiner Bergpostill 1578: „Solch spiessglass bricht gang-hafftig an vilen orten im Voigtland (Fichtelberg) Item in Hungern (Ungarn) / da es auch gold vnd bley helt. / Solch spiessglassertz schmeltzt man vorerst / ehe die Goldschmid das gold dardurch giessen / vnd lauter vnnd hochferbiger machen. / So man es zu offt durchs fewer gehen / oder zu lang im fewer stehen lesset / wird es auch zu bley / welches man zu den buchstaben nimmet / so die Drucker brauchen.“

Vorkommen der Erze.

Antimon findet sich zwar gediegen oder als Antimonarsen (Sächs. Erzgebirge, Borneo), aber in zu geringen Mengen, um für die Verhüttung in Betracht zu kommen. Das wichtigste Erz ist der Antimonglanz (Grauspießglanzerz, Antimonit) Sb_2S_3 mit 71,77 % Antimon und 28,23 % Schwefel. Er kommt in Kristallen oder derb, meist mit Quarz vor und findet sich in Deutschland bei Arnsberg, im Erzgebirge, Fichtelgebirge, Harz. Im Rheinlande fand früher eine größere Gewinnung statt, jetzt nicht mehr. Eine größere Menge Antimon erzeugen Böhmen und Ungarn, wo Antimonglanz bei Milleschau, Schönberg, Przibram vorkommt; in Ungarn liefert Magurka die Hauptmenge. Weiter findet sich das Erz in Frankreich (Auvergne, welche lange Zeit gleichmäßig geliefert hat, bei Bonc,

1) Zippe, Geschichte d. Metalle.

Septèmes), Spanien, Portugal, Italien (Toskana), Afrika (Constantine), Nordamerika. Große Mengen erzeugen Neu-Süd-Wales, Kleinasien, Borneo und Japan. Antimonblüte, Sb_2O_3 (Senarmontit), kommt in großen Mengen in der Provinz Constantine in Algier, auf Borneo und in Mexiko vor. Rotspießglanzerz ($2 Sb_2S_3 + Sb_2O_3$) gewinnt man bei Pereta in Toskana.

Der Antimongehalt von Silber- und Bleierzen konzentriert sich in den Abstrichen bei der Werkbleiraffination und dient zur Herstellung einer Blei-Antimonlegierung, des Hartbleis.

Gewinnung des Antimons.

Die Metallurgie des Antimons ist theoretisch sehr einfach. Durch Saigern trennt man das reine Sulfid von der Gangart und erhält als abfließendes Produkt „Antimonium crudum", wie auch heute das Sulfid noch im Handel heißt. Wird dieses mit Eisen, Alkalien und Holzkohle geschmolzen, so resultiert direkt ein Metallkönig, der „Regulus Antimonii", welcher noch raffiniert wird. Schwierigkeiten bietet bei dem Prozeß die große Flüchtigkeit des Metalles.

Wie vorher angegeben, kannte Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bereits die Methode, das Metall zu reduzieren, jedenfalls war sie schon lange gebräuchlich. Die Saigerung im Großen wurde, wie wir von Agricola (Vom Bergkwerck XII Bücher 1557) wissen, in Töpfen vorgenommen, er sagt: „aber die anderē metallen werdē nicht in schmeltzöfen geschmeltzet / sonder das quäcksylber vnd auch spiessglas in töpffen /." Man füllte das Erz in bauchige, am Halse enge Töpfe, setzte diese, mit der Öffnung nach unten, auf ein leeres Gefäß, welches in einem Herde stand, schüttete Erde und Kohlengestübe darum und erhitzte mit Holzscheiten von oben. Von dieser unpraktischen Methode ging man bald ab, denn Balthasar Rößler beschreibt in seinem um 1650 verfaßten „Speculum metallurgiae politissimum" das Verfahren wie folgt: „20—30 Centner Spiessglasserz werden in einem Ofen fliessen gelassen / wie derjenige / / da man Glocken ausgiesset / ohne Blasen / mit Gestübe / wie gebräuchlich ist /." Das geflossene Produkt wird mit 10 % eines Gemenges aus 3 Teilen Salpeter und 1 Teil Holzasche geschmolzen, „lass es fliessen / und lass die Schlacke davon / biss uff den König / den König stich besonders abe /." Um Silber oder Gold aus dem Antimon zu gewinnen, setzte man dem Könige ebensoviel Eisen oder halb soviel Kupfer oder Blei zu, „sticht es durch den Ofen, treibt es auf ein Gaarherd, bis der Spiess verrauchet ist". Etwas später empfiehlt

Lazarus Ercker (Aula subterranea), man solle Spießglanz mit eisernen Nägeln vor dem Gebläse oder im Ofen zusammenschmelzen. Salpeterzusatz befördere die Königsbildung. Durch drei- bis viermaliges Umschmelzen unter einer Salpeterdecke erhalte man einen schönen Stern, „doch will der Stern nicht allemal gerathen, sondern nur bey klarem Wetter". (Der Stern ist eine farnkrautähnliche, aus Kristallen bestehende Zeichnung auf der Oberfläche, die als Zeichen der Reinheit angesehen und auch heute noch im Handel verlangt wird.) Neben der angeführten Niederschlagsmethode wurde im 18. Jahrhundert die Röstreduktionsmethode eingeführt. Man röstete das gesaigerte Produkte und reduzierte es in Tiegeln. Auch die Niederschlagsarbeit wurde noch in Tiegeln vorgenommen; erst in den 20er Jahren vorigen Jahrhunderts ging man zur Schmelzarbeit im Flammofen über und verwandte die Erze ungesaigert, aber mechanisch aufbereitet. Das Aussaigern des Erzes geschieht heute noch zum Teil, ähnlich wie zu Agricolas Zeiten, in Tiegeln oder Tontöpfen, deren oberer geheizt wird. Der hohe Brennstoffaufwand geht etwas herunter, wenn die Tiegel im Flammofen stehen (Milleschau in Böhmen), besser jedoch findet die Saigerung kontinuierlich in Röhren statt (Malbosc in Frankreich). Das bedeutend billigere Saigern im Flammofen ist wegen zu hoher Verluste durch Verflüchtigung wieder aufgegeben worden. Die Reduktion geschieht heute zum Teil noch in Tiegeln, wie Anfang vorigen Jahrhunderts, namentlich in England[1]), hier schmilzt man auch reines Antimonium crudum zur Gewinnung von Goldschwefel und erhält den Regulus als Nebenprodukt. Meist wird zur Reduktion der Flammofen benutzt. Das Niederschlagsverfahren gibt dabei ein sehr unvollkommenes Ausbringen und stark eisenhaltiges Metall. Bei dem Röstreduktionsverfahren röstet man meist in demselben Flammofen und reduziert die entstandenen Oxyde durch Kohle unter Zusatz von Soda. Diese Methode ist einfach, die Verflüchtigung gering, aber teuer durch den Sodaverbrauch; man kombiniert deshalb beide Methoden. Reduktionsversuche in dem billiger und kontinuierlich arbeitenden Schachtofen gelangen zuerst mit oxydischem Erz (Senarmontit aus Algier) in Südfrankreich, dann Anfang der 80er Jahre zu Oakland (bei San Francisco)[2]) und seit 1885 verhüttet man auch in Ungarn (Bánya bei Schlaining) geröstete Erze und Saigerrückstände mit Erfolg auf sehr reines Metall.

1) Rodger, J. Soc. Chem. Ind. 1892.
2) Eng. u. Min. Jour. 1882, 12.

Das Flammofen-Antimon ist sehr unrein, viel weniger das aus Tiegel und Schachtofen. Die Raffination geschieht durch Umschmelzen im Tiegel oder Flammofen mit Soda und Antimonglas. Durch langsames Erstarren unter der Schlackendecke bildet sich der Stern. Raffiniertes Antimon hält 98—99 % Metall, der größte Teil des Eisens, Arsens und Schwefels wird durch die Raffination entfernt.

Metallisches Antimon läßt sich auch auf elektrolytischem Wege gewinnen, man zersetzt dabei in der Regel eine Lösung des Sulfids in Natriumsulfid, also die Sulfosalzlösung. 1890 wurde zu Lixa bei Oporto goldhaltiges Antimonerz in dieser Weise verarbeitet, das Verfahren wurde aber bald nachher wieder eingestellt. 1896 erschien auf dem Markte Elektrolyt-Antimon, welches beim Umschmelzen 99,98 % Antimon lieferte, dasselbe ist aber auch wieder vom Markte verschwunden. Ein großes Bedürfnis für so reines, höher bewertetes Metall scheint nicht vorzuliegen. Trotzdem sind auch jetzt noch einige kleine Versuchsanlagen, jedenfalls zur Verarbeitung goldhaltiger Erze im Gange, so z. B. in Ungarn.

Produktion.

Bei der Produktion ist zunächst auseinanderzuhalten Antimon-Regulus und Antimonium crudum. In nachstehender Tabelle ist nur der Regulus, also das Metall, eingetragen. Die Produktion von Antimonerz findet sich in einer weiteren Tabelle. Die Metall-Tabelle umfaßt die Produktion der verschiedenen Länder von 1853—1901, vorher sind nur Zahlen aus einzelnen Jahren von Deutschland und Frankreich bekannt, welche ich hier anführe.

Deutschland.

	t
1829	7,2
30	11,4
38	9,0
39	9,0
40	9,0
41	30,0
42	30,0
43	32,0
44	30,0
45	5,0
46	5,0
47	7,5
48	38,4
49	37,7
50	20,4
51	24,0
52	17,9

Frankreich.

	t
1826	12,7
34	90,7
36	140,8
37	87,8
39	80,6
41	65,7
42	67,7
43	72,2
44	66,2
45	56,8

Dann fehlen Angaben bis 1875.

Spanien.

	t
1849	7,5
50	11,5
69	7,5
83	8,0
85	5,0

Die in Deutschland in den letzten Jahrzehnten aufgeführten Mengen sind nicht reines Antimonmetall, sondern demselben sind teils Antimonlegierungen, teils Mangan zugezählt, deshalb ist auch die deutsche Produktion nicht mit in die graphische Tabelle eingezeichnet. Die Produktion nimmt in den meisten Ländern in den letzten Jahren rapid zu, obwohl schon der Rückschlag folgt, wie die Verein. Staaten zeigen. In der graphischen Darstellung auf Tafel XXI ist die Produktion von Österreich und Ungarn zusammen angegeben.

Quellen für die Statistik.

Deutschland. 1829—47 Preußen nach Karstens Archiv. 1848—57 v. Viehbahn, Das zollvereinte Deutschland. 1858—69 J. Bock, Statist. internat. 1870—1900 1/4 Jahrsh. z. Statistik d. Deutsch. Reichs. Von 1880 Antimon und Legierungen angegeben.

Frankreich. Travaux statistiques. Nach 1845 fehlen Angaben.

Österreich-Ungarn. Friese 1823—53 gibt nur Antim. crud. an. 1853—70 J. Bock, Statist. internat. 1871—1900 Jahrb. d. k. u. k. Ackerbau-Ministeriums und Magyar Statist. Evkönyv.

Italien. Notizie statistiche sulla Industria mineraria. Nach 1864 nichts angegeben. 1884—1900 Servizio minerio.

Vereinigte Staaten. Mineral Resources and Mineral Industry.

Japan. Resumé Statistique de l'Empire du Japon.

Neu-Süd-Wales. New South Wales Statistical Register.

England stellt aus fremden Erzen 1600—1800 t Metall her. In den offiz. Mineral Statistics of the United Kingdom fehlen hierüber Angaben.

Produktion von Antimonmetall in Tonnen à 1000 kg
1853—1865.

	Deutschland	Frankreich	Österreich	Ungarn	Italien	Verein. Staaten	Japan	Neu-Süd-Wales
1853	6			121				
54	21			250				
55	33			96				
1853—55	**60**			**467**				
1856	23		73	146				
57	25		163	181				
58	23		—	141				
59	10		15	368				
60	6		50	228				
1856—60	**87**		**301**	**1064**				
1861	22		49	349				
62	81		54	383				
63	79		90	242				
64	77		76	254				
65	64		80	317				
1861—65	**323**		**349**	**1545**				

Produktion von Antimonmetall in Tonnen à 1000 kg
1866—1900.

	Deutschland	Frankreich	Österreich	Ungarn	Italien	Verein. Staaten	Japan	Neu-Süd-Wales
1866	60		168	534				
67	60		71	487				
68	60		161	306				
69	60		183	291				
70	—		159	330				
1866—70	**240**		**742**	**1948**				
1871	5		159	142				
72	9		100	95				
73	4		84	74				
74	—		163	94				
75	—		74	62				
1871—75	**18**		**580**	**467**				
1876	—	71	145	37				
77	93	83	42	15				
78	125	83	74	10				
79	150	85	85	63				
80	265	147	125	174		45		
1876—80	**633**	**469**	**471**	**299**				
1881	258	188	84	265		45		
82	181	178	161	231		55		
83	140	87	131	206		55		
84	154	105	169	136	270	55		
85	156	122	191	268	240	45		
1881—85	**889**	**680**	**736**	**1106**	**510**	**255**		
1886	126	171	203	254	198	32		
87	57	170	258	236	20	69		
88	83	240	213	304	—	91		
89	177	316	221	333	197	104		
90	139	843	200	352	182	117	97	
1886—90	**582**	**1740**	**1095**	**1479**	**597**	**413**	**97**	
1891	198	880	115	370	218	413	63	
92	249	754	114	343	315	181	42	
93	407	868	175	361	376	350	122	36
94	424	1012	279	385	251	205	403	30
95	989	779	296	465	423	422	640	44
1891—95	**2267**	**4293**	**979**	**1924**	**1583**	**1571**	**1270**	**110**
1896	1326	969	422	500	538	556	517	23
97	1665	1033	424	523	404	844	824	102
98	2711	1226	343	859	380	1120	233	13
99	3149	1499	271	940	581	1275	229	1
1900	3338	1573	153	838	1174	1750	349	1
1896—1900	**12189**	**6300**	**1613**	**3660**	**3077**	**5545**	**2152**	**140**

Produktion von Antimonerz 1881—1901 in Tonnen.

	Österreich	Ungarn	Frankreich u. Algier	Italien	Japan	Mexiko	Neu-Süd-Wales	Neu-Seeland	Victoria	Queensland	Portugal	Spanien	Verein. Staaten	Canada	Borneo
1881	187	767	2089	600	394			2		361	880	14		34	1886
82	509	734	1359	1450	2504			30		255		30		328	1870
83	495	613	1059	2027	2407		382	31		535		45		168	1383
84	306	490	658	1714	1492		441	—	192	760		1095		491	
85	180	687	536	2887	2686		298	677		71	2060	150		770	
1881—85	**1677**	**3291**	**5701**	**8678**	**9483**		**1121**	**740**	**192**	**1982**		**1334**		**1791**	
1886	393	191	247	1738	2416		277	63		112		8		675	
87	391	238	341	848	1565		171	136				322		584	
88	333	198	789	507	1484		193	382				440		345	
89	343	174	2229	563	1914		225	501	476	59	1509	456	240	55	
90	770	224	4962	891	3224		1043	523	132	175		821	327	27	
1886—90	**2230**	**1025**	**8568**	**4547**	**10604**		**1909**	**1605**	**608**	**346**		**2047**		**1686**	
1891	333	1535	5316	782	2286		930	421	67	220		690	635	10	
92	97	853	5151	621	1343		740	370	299	26		395	744		
93	441	881	7250	1193	1527	9	1802	336	90	30	666	88	771		
94	686	1293	6269	1504	1170	80	1270	45	36	28	803	15	150		599
95	695	1233	5703	2241	1045	600	486	55			753	44	982		657
1891—95	**2252**	**5795**	**29689**	**6341**	**7371**	**689**	**5228**	**1227**	**492**	**304**		**1232**	**3282**		
1896	905	1361	6333	5086	827	3231	135	21			595	54	136		
97	864	1800	5466	2150	348	5873	172	10			417	354	454		
98	679	2201	4571	1931	1006	5932	84				245	130	907		
99	410	1965	7592	3791	712	10382	332			41	59	50	544		
1900	201	2373	7936	7609	81	2313	252	3			38	30	300		
1896—1900	**3059**	**9700**	**31898**	**20567**	**2974**	**27731**	**975**	**33**		**41**	**1354**	**618**	**2341**		
1901															

Ein anderes Bild wie die Metalltabelle zeigt die vorige Tabelle, welche die Erzeugung der einzelnen Länder an Erz von 1880—1900 wiedergibt. Das plötzliche Schwanken in der Produktion ist überall zu erkennen. Einen besonderen Aufschwung zeigen Frankreich und Italien, andere nehmen ständig ab.

Preise von Antimonmetall für 1000 kg in Mark.
1862—1902.

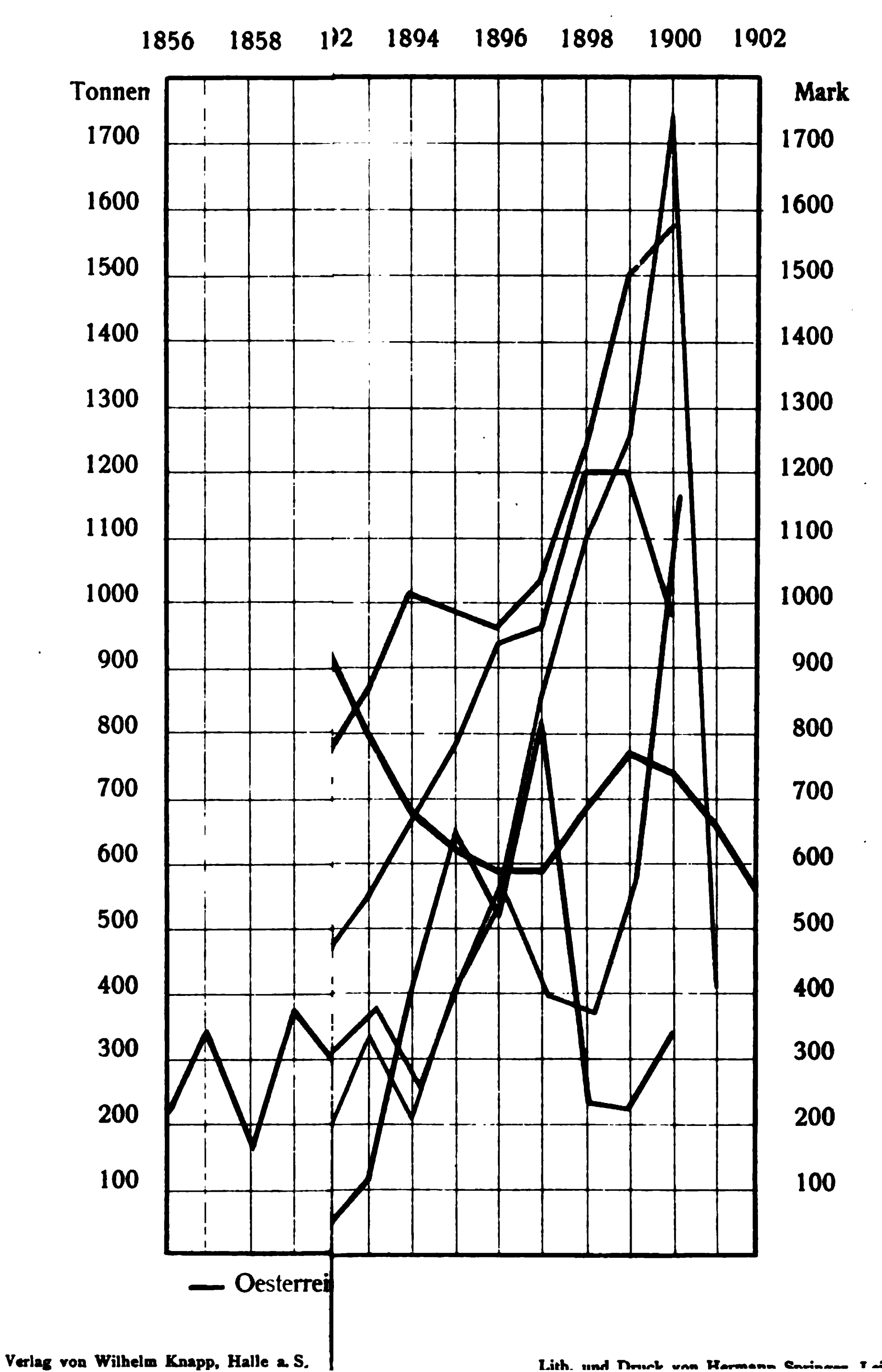
	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1861	—	1871	891	1881	1132	1891	1102
62	1138	72	1014	82	955	92	935
63	1084	73	1140	83	748	93	787
64	1155	74	1100	84	817	94	679
65	778	75	1073	85	728	95	635
1862—65	**1039**	**1871—75**	**1029**	**1881—85**	**876**	**1891—95**	**828**
1866	780	1876	1221	1886	635	1896	591
67	780	77	965	87	689	97	593
68	780	78	965	88	876	98	682
69	780	79	1181	89	1181	99	766
70	1070	80	1329	90	1437	1900	755
1866—70	**838**	**1876—80**	**1132**	**1886—90**	**966**	**1896—1900**	**677**
						1901	666
						1902	573

1862—74 nach Werten d. 1/4 Jahrsstatistik d. Deutsch. Reichs berechnet
1875—96 Mittelwerte aus Londoner Marktpreisen berechnet
1897—1902 nach Foltz, Österr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen
} Londoner Marktpreise.

Der Hauptmarkt für Antimonmetall und -Erz ist London. Die Preise werden durch eine große Firma Cookson u. Co. festgesetzt. Die größten Antimonwerke sind Cookson u. Co., Johnson u. Mattey, Pontifex u. Wood; in Frankreich E. Beau in Alais und Chatillon und Giraud in Brionde.

Die graphische Aufzeichnung der Preise findet sich ebenfalls auf Tafel XXI.

Tafel XXI.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Lith. und Druck von Hermann ...

Arsen.

Die zuerst bekannten Arsenverbindungen waren die gelbe und rote Schwefelverbindung, welche die Griechen mit σανδαράχη und ἀρσενικόν (Sandarache und Arsenicon) bezeichneten. Ersteres erwähnt Aristoteles (4. Jahrh. v. Chr.), das andere sein Schüler Theophrastus. Dioscorides (1. Jahrh. n. Chr.) und Plinius beschreiben diese Verbindungen ebenfalls: „auripigmentum, quod ἀρσένικον a Graecis nominatur“. Geber (8. Jahrh.) kennt auch weißes Arsenik, und Avicenna (11. Jahr) macht zuerst auf die giftigen Eigenschaften aufmerksam. Basilius Valentinus bezeichnet die arsenige Säure als „Hüttenrauch“ (da sie beim Rösten arsenhaltiger Erze entsteht), das Arsenmetall mit arsenicum metallicum. Letztere Bezeichnung kommt zuerst bei Geber (8. Jahrh.) in seiner Schrift „De fornacibus“ vor, ob er aber wirklich reguliniches Arsen vor sich hatte, ist zweifelhaft. Im 13. Jahrhundert sagt Albertus Magnus über das Arsen in „De alchymia“: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Basilius Valentinus (15. Jahrh.) vergleicht Arsen mit Antimon und Quecksilber[1]): „Der Arsenicus ist dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard (Bastard) in der Freundschaft zugewandt.“ Ferner sagt er: „In seiner Farbe ist der Arsenik weiß, gelb und rot; er wird sublimiert für sich ohne Zusatz, und auch mit Zusatz nach vielerlei Manier.“ Bei Paracelsus (16. Jahrh.) finden wir im „Tractat von den natürlichen Dingen“: „dass der arsenicus von Künstlern in viel Weg verendert wird und verkert, etwan in ein metallisch Arth“, und: „arsenicum metallinum, der auff metallisch prepariert sei.“ Lemery lehrt 1675 in seinem „Cours de chymie“ reguliniches Arsen durch Erhitzen von weißem Arsen mit Pottasche und Seife darzustellen, und J. F. Henckel zeigt 1725 in der „Pyritologia“, daß der Arsenkönig sicherer durch Sublimation als im Schmelztiegel herzustellen sei. 1733 brachte dann Brandt Beweise dafür bei, daß reguliniches Arsen ein Halbmetall, der weiße Arsenik der Kalk (das Oxyd) davon sei.

Die Eigenschaft des Arsens, das Kupfer weiß zu färben, welche als wichtiges Kennzeichen des Arsens galt, erwähnt Stephanos Alexandrinos (im 7. Jahrh.); Geber (im 8. Jahrh.) sagt in der „Summa perfectionis magisterii“, daß ebenso Quecksilber das Kupfer weiß mache, und Albertus Magnus (13. Jahrh.) zeigt, in „De rebus

1) In der „Wiederholung des großen Steines der uralten Weisen“.

metallicis", daß sich bei großer Hitze das Arsen wieder vom Kupfer trenne. „Arsenicum aeri conjectum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne aes exspirabit arsenicum, et tunc pristinus color cupri, sicut de facile probatur in alchymicis." Das bei Strabo im 13. Buche erwähnte Pseudargyros[1]) hält Karsten (System der Metallurgie 1831) für solches Weißkupfer; das zugesetzte Erz sei Arsenikalkies gewesen.

Vorkommen der Erze.

Arsen findet sich gediegen, meist in Begleitung der eigentlichen Arsenerze, auf Gängen in krystallinischen Gebirgsmassen, auch im Übergangsgebirge, so im sächsisch-böhmischen Erzgebirge, Freiberg, am Harz, St. Andreasberg, Kapnik in Siebenbürgen, Marie aux Mines in Elsaß, Allemont in Frankreich, Kongsberg in Norwegen, Zimeoff in Sibirien. Gediegenes Arsen kommt vor in kugeligen, krummschaligen Aggregaten, ist wahrscheinlich im sächsischen Erzgebirge zuerst entdeckt und dort von den Bergleuten wegen der Ähnlichkeit der Bruchstücke mit Kobaltkies mit dem Namen Scherbenkobalt belegt worden. Wichtig für die Gewinnung ist hauptsächlich noch der Arsenkies, Mispickel, ($FeS_2 + FeAs_2$) mit 46,1% Arsen, 19,6% Schwefel und 34,3% Eisen, er findet sich außer an den genannten Orten häufig in Cornwall und Devon, zu Reichenstein in Schlesien, in Steiermark, Schweden, Norwegen, Canada (Deloro), meist begleitet von Silber-, Nickel-, Zinn-, Blei- und Kupfererzen oder Pyrit. Arseneisen, Arsenikalkies mit 63—73% Arsen kommt besonders bei Lölling in Kärnten vor. Für die Arsengewinnung dienen als Rohmaterial häufig auch arsenhaltige Kobalt- und Nickelerze.

Gewinnung der Arsenikalien.

Die Verhüttung der reichen Arsenerze oder Hüttenprodukte auf metallisches Arsen, arsenige Säure, gelbes und rotes Arsenglas geschieht ausschließlich durch Sublimation. Für das metallische Arsen ist die Sublimationsmethode seit 1725 bekannt. Da die Herstellung von Arsenmetall sehr in den Hintergrund tritt gegenüber der Gewinnung von weißem Arsenik, so ist nicht viel über die Art und Weise jener Methode bekannt geworden, sehr wahrscheinlich hat man aber, ebenso wie heute noch, den natürlichen Scherbenkobalt direkt

---

1) Vergl. Zink.

benutzt oder diesen umsublimiert. Man hat dann regulinisches Arsen durch Destillation aus arseniger Säure mit Kohle hergestellt; aber schon Anfang dieses Jahrhunderts gewann man allgemein das Metall ans aufbereitetem Erze durch Destillation aus tönernen Retorten mit Vorlagen im Galeerenofen. Dieselbe Methode ist jetzt noch im Gebrauch. In Freiberg geschieht die Destillation in einem Ofen mit 22 Tonkrügen. Jeder Krug hat eine Vorlage, in welche ein gerolltes Eisenblech gesteckt wird. Zunächst entweicht etwas Schwefelarsen, dann Metalldämpfe, welche sich an den heißesten Stellen der Vorlage in schönen Kristallen, in den kälteren Teilen als pulverförmiges Metall verdichten. Das Metall kommt in festen Stücken in den Handel.

Technisch wichtiger ist die Herstellung des weißen Arseniks. Über die erste Gewinnung im Großen berichtet Balt. Rößler (Bergbauspiegel). Im 16. Jahrhundert hat David Haidler zu St. Joachimsthal in Böhmen „das arsenikalische Schmeltz-Werk der gifftigen Kobolter und andrer wilden Ertze erfunden / und solche Rauchfänge daselbst erstmahls angerichtet“. Er erhielt eine Konzession darauf. „Auff den meyssnischen Bergwercken hat diese Kunst An. 1564 Hieronymus Zürch / ein Nürnberger / bekannt gemacht / wie er dann damahl Churfürst Augusto vorgetragen / dass er aus den Kiessichten und andern wilden Ertzten / so auf den Bergwercken dieser Landen gewonnen werden / durch sonderliche Kunst und Geschicklichkeit den wilden Rauch dermassen ohne allen Abgang der Metallen auffzufangen wüsste / dass er daraus Arsenicum machen könte / und dass hinfürter derselbige nicht hinweg fliegen und Aecker / Wiesen oder andre Früchte verderben sollte /“ etc. Er erhielt ein Privilegium. Das Rösten und Brennen geschah in einem backofenartigen Röstofen, die Kondensation der Dämpfe in einem 30 m langen Mehlfange. Im Jahre 1700 hatte man schon Brennöfen mit getrennter Feuerung und Mehlfänge aus Holz mit mehreren Krümmungen. Das Handelsprodukt wurde in eisernen Schüsseln, auf welche ein Blechhut gesetzt war, umsublimiert. An der Methode hat sich bis jetzt wenig geändert, nur geschieht die Ausführung der Röstung in Muffelöfen (früher in Reichenstein, in Andreasberg) Flammöfen (Freiberg), Fortschaufelungsöfen, mechanischen Röstofen mit Krählen, und rotierenden Oxlandöfen. (Cornwall, Devon; Canada.) Das erhaltene Produkt wird in Gas- oder Röst-Flammöfen umsublimiert. — Die Herstellung von rotem und gelbem Arsenglas geschieht durch Sublimation von Arsenkies mit Schwefel, bezw. arseniger Säure mit Schwefel.

Einen neuen Weg zur Erzeugung von Arsenik schlägt die Arsenical Ore Reduction Co von Newark, NY. ein. Sie erhitzt (1901) in einem Westmanschen elektrischen Ofen Mißpickel in einer Stickstoffatmosphäre, es resultiert flüssiges Schwefeleisen, welches abgestochen wird und Arsenik als Sublimationsprodukt.[1])

Produktion.

Die Hauptmenge der Handelsware liefert England (Cornwall u. Devon) und die Freiberger Gruben. In den letzten Jahren überholte Preußen die Produktion Sachsens. Die großen Lager von Deloro (Canada) liefern nichts mehr.

Über die Erzeugung von Arsenmetall ist nichts bekannt. Nachstehende Tabelle zeigt die Produktion von Arsenik in den Hauptproduktionsländern.

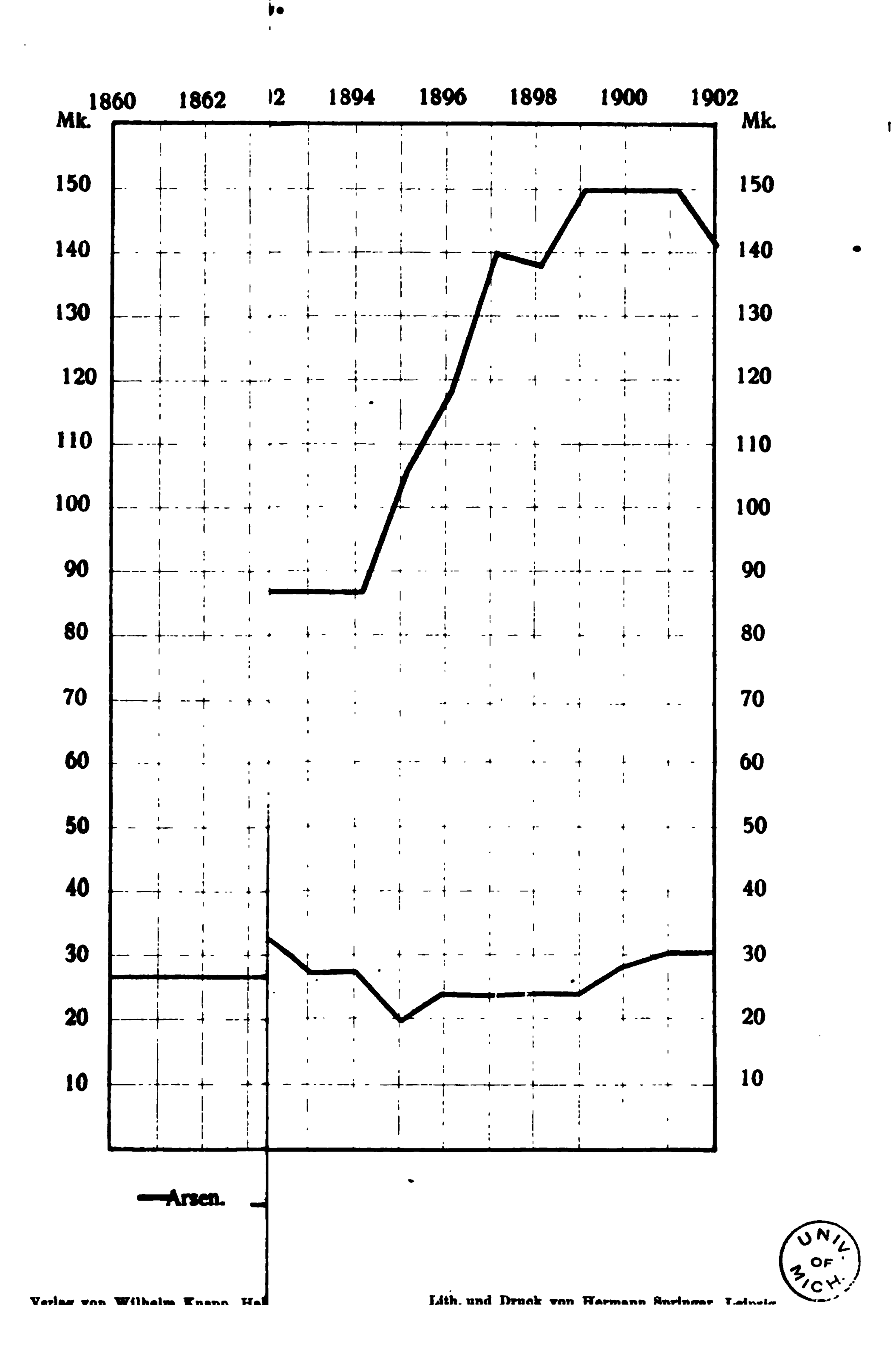
Arsenikproduktion in Tonnen à 1000 kg.

	Preußen	Sachsen	England	Italien	Portugal	Canada
1891	812	1342	6147	—	—	—
92	592	1170	5196	—	—	—
93	709	1075	6170	—	—	—
94	1147	1084	4877	—	—	—
95	1788	1229	4875	100	—	—
1896	1750	882	3674	320	—	—
97	1924	1063	4232	200	—	—
98	1624	1053	4241	215	751	—
99	1469	953	3890	304	1082	52
1900	1585	829	4148	126	1000	275
1901					1000	695

Die Hauptproduzenten an Arsenikalien sind Deutschland und England. Wie die Tabelle zeigt, treten in den letzten Jahren neue Produzenten auf. 1901 wurden in Nordamerika die ersten 300 t hergestellt. Kleine Mengen liefern noch Japan (jährl. 6—7 t) und Spanien (150—200 Arsensulfid). 1901 wurde die Devon Great Consols Grube bei Tavistock, die Hauptarsenquelle Englands, aufgegeben; sie war seit 1844 in Betrieb.

1) Elektrochemist and Metallurgist 1901. Okt.

Tafel XXII.



Verlag von Wilhelm Knapp, Hal[le] — Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig

Preise.

Arsenmetall (1 kg).

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1866	1,19	1876	1,10	1886	0,95	1896	1,18
67	1,19	77	1,10	87	0,90	97	1,40
68	1,19	78	1,10	88	0,90	98	1,38
69	1,19	79	1,00	89	0.80	99	1,50
70	1,16	80	1,00	90	0,80	1900	1,50
1866—70	**1,18**	**1876—80**	**1,06**	**1886—90**	**0,87**	**1896—1900**	**1,39**
1871	1,10	1881	1,00	1891	0,86	1901	1,50
72	1,10	82	1,00	92	0,86	02	1,40
73	1,10	83	1,00	93	0,86		
74	1,10	84	1,00	94	0,86		
75	1,10	85	1,00	95	1,05		
1871—75	**1,10**	**1881—85**	**1,00**	**1891—95**	**0,90**		

Arsenik (Giftmehl) 1000 kg.

	ℳ		ℳ
1893	300	1898	680
94	380	99	650
95	380	1900	625
96	540	01	600
97	680	02	525

Großhandelspreise nach Angaben von E. Merck, Darmstadt.

Die Preise für Arsenmetall sind auf Tafel XXII zusammen mit denen des Kobalts aufgezeichnet.

Wismut.

Geschichtliches.

„Nun kommen wir zum Wismut / welches die heutigen Lateiner ascherfarb bley [plumbum cinereum] nennen / denn die alten Grecken vnnd Römer haben nichts von Wismut gewist", sagt Matthesius (Bergpostill. 9. Predigt 1578). Später ist zwar behauptet worden, den Alten wäre Wismut bekannt gewesen, was sicher aber unrichtig ist, da sie dann das Metall von den anderen auch durch einen besonderen Namen, etwa so wie plumbum nigrum (Blei) von plumbum candidum (Zinn) unterschieden hätten. Der Name plumbum cinereum für Wismut ist erst spät aufgekommen. Der Name Wismut ist deutschen Ursprungs. Matthesius l. c. gibt hierüber folgende Erklärung: „Es haltens etliche darfür / weil Wismut seine blüt / vnd

mancherley farben hat / wenn es in zechen außschlegt / vnd sihet weiss / braun / rot / gesprenglich durch einander / es habens die alten bergleut wissmut genennet / das es blüet wie ein schöne Wisen / darauff allerley farb blumen stehen / denn erstlich hat man nur die wismatblüet kennet / darnach hat man es auch lernen schmeltzen. Solch Wismat bricht offt ganghafftig in mancherley bergart / offt ist es auch gar gediegen. / Wenn man ein wismat stuffe ins fewer leget / spreisset offt / treufft auch der Wismat von stund an herauss /."

Die Bezeichnung Wismut kommt schon im 13. Jahrhundert bei Albertus Magnus vor. Wenn Kluge annimmt, daß der Name Wismut von der ältesten Wismutzeche St. Georgen „in der wiesen" bei Schneeberg und dem Worte „muten" hergeleitet sei, so dürfte das ein Irrtum sein, weil der Name viel älter ist als jene Zeche. Basilius Valentinus um 1450 berichtet zuerst über Wismut als metallischen Körper (im „letzten Testament"): „Das antimonium gehöret zwischen Zinn und Blei, wie das Wismut oder magnesia unter und zwischen Zinn und Eisen", weiter: „es giebt einen reinen Wismut, der ist grob und hat ein coaguliert Wasser plumbi bei sich", ferner in den „Schlußreden": „Wismut oder Marcasit ist des Jovis Bastard" (d. h. dem Zinn entsprechendes Halbmetall). Paracelsus zählt das „Wissmat" zu den Halbmetallen, Agricola dagegen hält das „bisemutum" für ein wahres Metall. Libavius, 1595, verwechselt es mit Antimon, Lemery 1675 mit Zink. Erst 1739 beschrieb Pott das Wismut eingehender als Metall, und Bergmann lehrte dessen Reaktionen kennen.

Wismut wurde zunächst nur als Nebenprodukt bei der Smaltebereitung gewonnen (vergl. Kobalt). Benutzt wurde Wismut damals wenig. Die „Kandegiesser setzen es vnters zihn / wenn sie gehemmerte schüssel oder teller machen / vnd die Buchdrucker giessen jre buchstaben drauss / mit spiessglass vermengt /" sagt Matthesius. Die bergmännische Gewinnung und Verhüttung der Erze beginnt erst im ersten Viertel vorigen Jahrhunderts. Eine eigentliche Wismutindustrie besteht erst seit den 60er Jahren. Zum Aufblühen derselben führte die Verwendung des Metalles zu leichtschmelzigen Legierungen, zu medizinischen und kosmetischen Zwecken, zur Herstellung von Porzellan- und Glaslüsterfarben.

Vorkommen der Wismuterze.

Wismut kommt meist gediegen vor, in undeutlichen Kristallen, häufig derb eingesprengt, meist in Granit, Gneis, Glimmerschiefer,

auch im Übergangsgebirge, in der Regel in Begleitung von Kobalt-, Nickel- und Silbererzen. Es findet sich besonders im sächsischen Erzgebirge (Schneeberg, Annaberg, Altenberg, Zinnwald), in Böhmen Joachimsthal), ferner findet es sich noch bei Richelsdorf und Biber in Hessen, im Schwarzwalde, am Harz, auch in Kärnten, Steiermark, England, Schweden, Verein. Staaten. Außer den sächsischen Vorkommen sind aber nur noch von Bedeutung die von Bolivia (Tasna, Chorolque, Oruro, Potosi) und auch Australien (Queensland, Neu-Süd-Wales). Das Schneeberger Wismut ist rein, bis auf einen geringen Arsengehalt, das überseeische ist stark mit Zinn, Antimon, Eisen und Kupfer verunreinigt. Von Wismuterzen kommen technisch nur noch in Betracht der Wismutglanz ($Bi_2 S_3$) und dessen Zersetzungsprodukt, der Wismuthocker ($Bi_2 O_3$).

Wismut findet sich häufig in kleinen Mengen in Fahlerzen, Nickel-, Blei- und Kupfererzen, es konzentriert sich bei der Verhüttung in einigen Produkten, welche dann auch zur Metallgewinnung benutzt werden.

Gewinnung des Wismuts.

Im 16. Jahrhundert wurde nach Angaben von Agricola (Vom Bergkwerck, 9. B.) das Wismut nur durch Saigerung gewonnen, wofür er verschiedene Methoden anführt, z. B. auf einem Rost oder einer Rinne aus Fichtenholz, welche angezündet wurde, auch „in eisern pfenlin“; man schmolz auch schon das Erz mit Kohle auf einer Art Schmiedeofen „mit ein sanfftẽ blast der Winde“, während sonst der natürliche Windzug genügte. In den Rückständen blieb dabei natürlich viel Wismut, Oxyd und Sulfid. 1830 gewann man, wie Karsten[1]) mitteilt, Wismut allein durch Saigerarbeit, und zwar auf Reisig oder in stehenden Röhren, bei sorgfältigerer Arbeit in liegenden Eisenröhren oder auf dem Saigerherde. Die Methode, die Hauptmenge des Wismuts abzusaigern, ist in Sachsen in Gebrauch geblieben bis in die 70er Jahre, man benutzte Saigeröfen mit geneigten gußeisernen Saigerröhren[2]); die Rückstände mußten dann in Tiegeln oder Flammöfen weiter verarbeitet werden. Sie wurden an die Blaufarbenwerke abgegeben, Wismut sammelte sich mit der Kobaltspeise und wurde wieder abgesaigert. Dieser Prozeß wurde dann

1) System der Metallurgie IV, 509.
2) Berg- u. Hüttenztg. 1869.

aufgegeben, man ging zu dem direkten Schmelzprozeß über, indem man die gerösteten Erze mit Kohle, Schlacke, Eisen in den Häfen der Smalteglasöfen einschmolz; man erhält dabei Schlacke, wismuthaltige Kobaltspeise und metallisches Wismut am Boden. Anstatt in dieser Weise durch Niederschlagsarbeit auf Speisebildung hinzuarbeiten, wollte man Wismuterze im Schachtofen verschmelzen, die Versuche schlugen jedoch fehl; Wismut verschlackte leicht und griff das Ofengemäuer an. Die Blaufarbenwerke Oberschlema bei Schneeberg sind jetzt noch die größten Produzenten. Seit 1868 werden die Erze von Joachimsthal ebenfalls hier verhüttet.

In Freiberg gewinnt man Wismut auf nassem Wege aus Glätte und Herd der Bleiarbeit. Der geringe Wismutgehalt der Erze konzentriert sich gegen Ende des Abtreibens; man unterbricht das Treiben und gewinnt dann im Silberraffinierofen Herd und Glätte mit 8—20 % Wismut. Das fein gepochte Material wird mit Salzsäure ausgezogen, das gelöste Chlorwismut durch Verdünnen als basisches Salz ausgefällt. Der Niederschlag wird öfter in Salzsäure wieder gelöst und die Fällung wiederholt, um mitgerissenes Chlorblei zu entfernen. Der Niederschlag wird schließlich in Trockenöfen getrocknet und mit Kohle, Glas, Soda in eisernen Tiegeln eingeschmolzen und reduziert. Das Metall wird zur Raffination nochmals umgeschmolzen und enthält dann nur noch 0,25—0,3 % Blei und 0,025 % Silber. Die Raffination auf den Blaufarbenwerken geschieht durch Saigern auf geneigten Eisenplatten.

Zu Altenberg (Sachsen) kommt Wismut, Wismutglanz mit Zinnerzen vor; man röstet die Erze und laugt mit Salzsäure. Basisches Wismutchlorid fällt man wie vorher und wiederholt die Operation, um in diesem Falle Eisen zu entfernen. Das Einschmelzen geschieht mit Kohle und Kalk im Graphittiegl.

Außer den sächsischen Werken ist die Firma Johnson, Matthey & Co., London, Hauptproduzent; sie verarbeitet australische und bolivianische Erze. Der Verhüttungsprozeß soll darin bestehen, die Erze im Flammofen zu rösten, mit Holzkohle, Kalk, Soda, Flußspat zu verschmelzen, wobei Wismutmetall, Kupferstein und eisenreiche Schlacke fallen, welche in konischen Töpfen getrennt werden.

Das Handelswismut ist von sehr verschiedener Reinheit. Sächsisches hält 99,77 % Wismut; peruvianisches Rohmetall hat 93,37 % Wismut, 4,5 % Antimon, 2 % Kupfer; australisches 94,1 % Wismut, 2,6 % Antimon, 9,3 % Arsen, 1,9 % Kupfer.

Seit wenigen Jahren wird ein Teil des Wismutmetalles durch Elektrolyse in wässeriger Lösung raffiniert. Diese Raffination des Rohwismuts betreiben in technischem Maßstabe Trohm in Gießen und die Norddeutsche Affinerie in Hamburg.

Über die durch Elektrolyse raffinierte Menge ist nichts bekannt.

Produktion von Wismutmetall.

Die Produktion von Wismut läßt sich in Deutschland bis 1825, in Österreich bis 1855 zurückverfolgen. In Deutschland lieferten und liefern auch jetzt noch die Hauptmenge die sächsischen Werke im Erzgebirge. Die einzelnen Zahlen folgen auf nachstehender Tabelle. Von der preußischen Wismutproduktion sind nur in der Statistik folgende Werte angegeben:

1869	0,004 t	1894	3,002 t
70	0,004 „	95	1,000 „
87	0,032 „	1896—1901	—
93	0,048 „		

In der englischen Statistik, welche jedoch nur die aus einheimischen Erzen erzeugten Metallmengen angibt, sind angeführt:

1876	0,7 t
77	0,8 „
79	0,1 „

Wie schon angegeben, liefern in neuester Zeit Bolivia und Australien größere Mengen Wismuterz. Das bolivianische wird wohl ausschließlich in England verhüttet, australisches auch im Lande selbst. Die australische Statistik gibt an (Neu-Süd-Wales):

1892	14 t Metall	1898	30 t Metall
96	41 „	99	16 „
97	3 „	1900	11 „

Offizielle Angaben über die bolivianische Produktion an Erz gibt es nicht, die wenigen mir bekannten Zahlen sind höchst unsicher.

Amerika verschifft seine verhältnismäßig geringe Erzmenge ebenfalls an Matthey, Johnson & Co., London. Diese Firma reguliert mit der sächsischen Hüttenverwaltung zusammen den ganzen Wismutmarkt.

Wismutproduktion 1825—1900 in Tonnen zu 1000 kg.

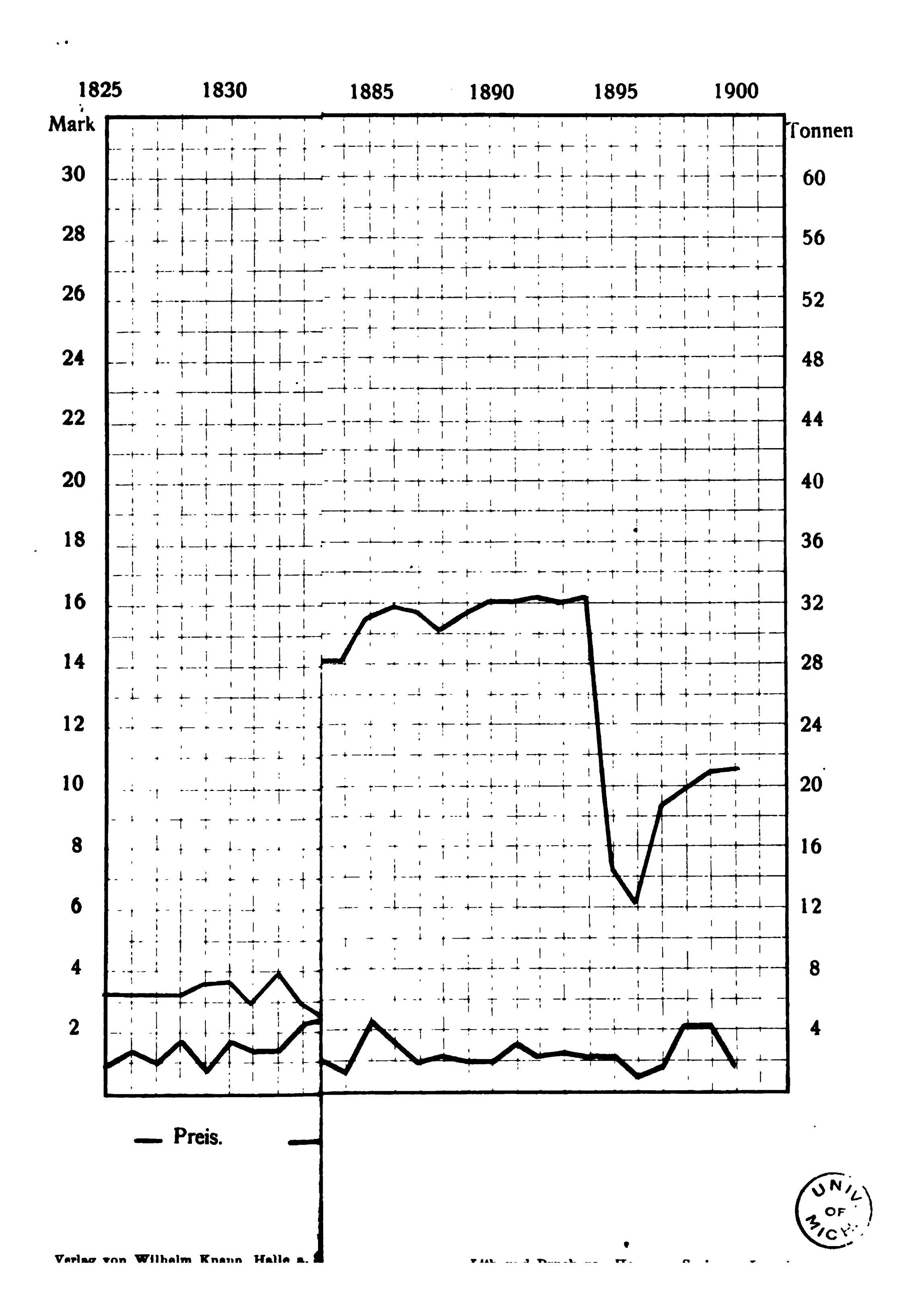
	Deutschland		Deutschland	Österreich		Deutschland	Österreich		Deutschland	Österreich
1825	2,30									
26	2,91	1846	8,12		1866	25,8	2,81	1886	3,4	0,28
27	2,16	47	8,45		67	24,5	2,65	87	2,0	0,16
28	3,55	48	5,20		68	16,5	2,04	88	2,2	—
29	1,58	49	9,19		69	17,5	0,97	89	2,1	0,1
30	3,59	50	8,36		70	36,7	0,92	90	1,9	0,1
1825—30	**16,09**	**1846—50**	**39,32**		**1866—70**	**121,0**		**1886—90**	**11,6**	**0,64**
1831	2,90	1851	11,21		1871	28,7	0,90	1891	2,5	0,68
32	2,96	52	9,87		72	13,5	1,08	92	2,0	0,55
33	4,26	53	21,7		73	13,8	0,96	93	2,1	0,58
34	4,73	54	13,7		74	29,6	1,40	94	2,4	0,20
35	4,52	55	23,7	0,06	75	26,1	—	95	2,53	—
1831—35	**19,37**	**1851—55**	**80,18**	**0,06**	**1871—75**	**111,7**	**4,34**	**1891—95**	**11,53**	**2,01**
1836	3,93	1856	21,0	—	1876	21,5	0,08	1896	1,11	—
37	4,44	57	23,6	0,31	77	31,6	—	97	1,62	—
38	1,93	58	8,6	—	78	32,4	14,3	98	1,38	3,05
39	5,30	59	8,5	0,18	79	42,1	0,4	99	1,30	2,96
40	6,92	60	3,8	0,06	80	45,7	0,5	1900	1,68	—
1836—40	**22,52**	**1856—60**	**64,5**	**0,55**	**1876—80**	**173,3**	**15,28**	**1896-1900**	**7,09**	**6,01**
1841	1,93	1861	7,2	0,06	1881	55,6	0,6			
42	8,13	62	17,7	1,17	82	6,6	0,4			
43	7,26	63	16,2	1,19	83	2,2	0,8			
44	5,25	64	13,4	2,60	84	0,6	1,0			
45	9,10	65	30,0	3,46	85	2,3	2,0			
1841—45	**31,67**	**1861—65**	**84,5**	**8,48**	**1881—85**	**67,3**	**4,80**			

Quellen zur Produktions-Statistik.

Deutschland. 1825—52 Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Kgr. Sachsen. 1853—61 Statistique internationale des mines u. miner., J. Bock u. Viebahn. 1862—82 Vierteljahrsh. z. Statistik des Deutschen Reiches (von 1882 an erscheint Wismut nur mit Blaufarbwerksprodukten zusammen). 1883—1900 Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Kgr. Sachsen.

Österreich. 1855—73 J. Bock, Statistique internationale. Petersburg 1877. 1874—1900 Öst. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen.

onnen.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Wismutpreise 1825—1900 pro kg in Mark.

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1825	3,30						
26	3,30	1846	6,00	1866	21,58	1886	15,97
27	3,30	47	6,00	67	21,02	87	15,85
28	3,30	48	4,00	68	31,81	88	15,38
29	3,75	49	3,60	69	23,08	89	15,81
30	3,85	50	6,00	70	23,18	90	16,06
1825—30	**3,47**	**1846—50**	**5,12**	**1866—70**	**24,13**	**1886—90**	**15,81**
1831	3,00	1851	4,40	1871	22,97	1891	16,09
32	3,96	52	3,80	72	20,01	92	16,19
33	3,00	53	4,15	73	18,25	93	16,08
34	2,60	54	4,24	74	10,31	94	16,20
35	2,60	55	3,69	75	10,40	95	7,49
1831—35	**3,03**	**1851—55**	**4,06**	**1871—75**	**16,37**	**1891—95**	**14,10**
1836	2,60	1856	3,20	1876	11,71	1896	6,35
37	2,20	57	3,20	77	13,19	97	9,36
38	2,00	58	3,20	78	14,39	98	9,98
39	1,80	59	20,00	79	14,46	99	10,59
40	1,90	60	7,10	80	14,30	1900	10,56
1836—40	**2,10**	**1856—60**	**7,32**	**1876—80**	**13,61**	**1896—1900**	**9,37**
1841	2,30	1861	12,00	1881	14,38		
42	2,40	62	19,50	82	14,09		
43	2,70	63	19,13	83	14,10		
44	3,70	64	18,90	84	14,13		
45	5,00	65	17,00	85	15,55		
1841—45	**3,22**	**1861—65**	**17,30**	**1881—85**	**14,45**		

Preis 1825—1900 nach Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Kgr. Sachsen. Die angegebenen Zahlen sind Verkaufspreise auf der Hütte in Freiberg.

Früher hatte Wismut ungefähr den Wert des Zinnes. Im Handel spielte es gar keine Rolle, da die Verwendung sehr unbedeutend war. 1858 trat eine plötzliche Preissteigerung von 3 ℳ auf 20 ℳ ein. Von dieser Zeit ab ist der Preis immer 4—5 mal so hoch geblieben wie früher, was ausschließlich seinen Grund darin findet, daß Wismut seit 1860 ungefähr in großen Mengen als Medikament benutzt wird. Die Handelspreise im Kleinhandel sind in der Regel um 5 ℳ höher, als die hier angegeben Verkaufspreise der Hütte.

Die graphische Aufzeichnung der Produktion und Preise des Wismuts vom Jahre 1825 ab zeigt Tafel XXIII.

Aluminium.

Mit dem Namen Alumen oder *στυπτηρία* bezeichnete man zuerst verschiedene Körper mit zusammenziehendem Geschmacke, darunter den Alaun, welchen schon Geber (8. Jahrh.) kannte. Die Natur der im Alaun enthaltenen Erde blieb lange unbestimmt. Pott bezeichnete sie 1746 als „thonigte Erde“; Marggraf zeigte 1754 weiter, daß Alaunerde im Ton an Kieselsäure gebunden sei. Die Zerlegung dieser Erde versuchten verschiedene Chemiker, jedoch vergebens. Davy verband zu diesem Zwecke ein Stück des Oxydes mit dem einen Pole einer Batterie und tauchte den andern Pol in Quecksilber, welches sich in einer Vertiefung des Oxydes befand; er hoffte so Amalgam zu erzeugen; auch die Reduktion mit Kaliumdampf mißlang. 1824 hatte Oerstedt[1]) Aluminiumchlorid hergestellt und zersetzte dieses durch Kaliumamalgam, dabei erhielt er ein zinnähnliches Metall, hat also wahrscheinlich Aluminium unter den Händen gehabt. Wöhler konnte nach der Oerstedtschen Methode kein Aluminium erhalten, aber es gelang ihm 1827 durch Zersetzung von Aluminiumchlorid mit Kalium das Metall zu erhalten, aber nur als feines graues, leicht veränderliches Pulver[2]). Erst 1845 nahm er die Versuche wieder auf, beschickte ein einseitig geschlossenes Rohr aus Eisen oder Platin mit Aluminiumchlorid und ließ die Dämpfe über ein mit Kalium gefülltes Platinschiffchen streichen. Auf diese Weise erhielt er glänzende Kügelchen des Metalles. Der eigentliche Entdecker des Aluminiums ist also Wöhler. 1854 schmolz St. Claire Deville, in der Absicht ein Aluminiumoxydul herzustellen, das nach Wöhler erhaltene graue Pulver mit Aluminiumchlorid zusammen und erhielt dabei Aluminiumkügelchen. Er erkannte die technische Wichtigkeit des Prozesses[3]) und wandte von jetzt ab seine ganze Aufmerksamkeit der Verbesserung des Aluminiumreduktionsprozesses zu. Er ersetzte das teure Kalium durch das billigere Natrium, und verbesserte namentlich die Methode der Gewinnung des letzteren. Die gewonnenen Aluminiumkügelchen schmolz er unter einer Decke von Aluminium-Natriumchlorid zusammen. Seinen Bemühungen gelang es, den Preis des Natriummetalles von 1600 ℳ auf 160 ℳ herunter zu bringen (in den Jahren 1855—59). Hiermit sank auch der Preis des Aluminiums von 2400 ℳ

1) Berzelius, Jahrb. d. Chemie 1827, VI. 118.
2) Poggend. Annalen 1827, II. 147. Liebigs Annalen 53, 422.
3) Annal. d. Phys. u. Chem. X. III. 24.

auf 200 ℳ. Schon auf der Weltausstellung in Paris 1855 waren Blöcke des Devilleschen „Silbers aus Lehm“ ausgestellt. Unterstützt wurde er bei seinen Versuchen durch den Kaiser Napoleon III., welcher sich für das neue Metall sehr interessierte; dadurch wurde er in den Stand gesetzt, die Versuche im Großen zu Javelle bei Paris durchzuführen. Er gründete mit Depray, Morin und den Gebr. Rousseau ein großes Werk in La Glacière, welches wegen Belästigung der Umgegend nach Nanterre und 1858 nach Salaindres bei Alais verlegt wurde. Hier wurde zur Reduktion statt des Aluminiumchlorides das Natriumdoppelsalz verwendet. Die Gebrüder Tissier hatten 1855 eine Anlage bei Rouen errichtet und arbeiteten ebenfalls nach dem Devilleprozeß. Deville hatte 1854 und 1855 ungefähr 25—30 kg Metall hergestellt.

1855 war es H. Rose in Berlin und unabhängig hiervon Percy in London gelungen, Aluminium aus Kryolith durch Natrium zu reduzieren. Die Gebrüder Tissier benutzten 1859 in ihrer Fabrik zu Amfreville-la-mivoie bei Rouen bereits den Kryolith zur Aluminiumdarstellung. Die Produktion betrug 1859 hier 80 kg und in Nanterre 60 kg monatlich. In England wurde 1859 eine Anlage in Battersea, 1860 in Newcastle-on-Tyne von den Gebr. Bell errichtet, die nach dem Devilleprozeß arbeiteten; die Werke gingen nach mehreren Jahren aber wieder ein. 1874—82 waren Merle u. Co. in Salaindres in Frankreich die einzigen Produzenten von Aluminium. 1882 jedoch gründete Webster bei Birmingham die Aluminium Crown Metal Company, welche nach seinen Patenten billiges Aluminiumchlorid und Hydrat herstellten; in Aufschwung kam das Unternehmen aber erst 1887 durch die Verbindung mit H. Y. Castner, dem es gelang, den Preis des Natriummetalles durch seine verbesserten Methoden der Gewinnung von 8 ℳ auf 1,60—2 ℳ herunterzubringen. Die Anlage war für 50000 kg berechnet, kam 1888 in Betrieb, konnte aber die Konkurrenz der inzwischen aufgekommenen elektrolytischen Prozesse nicht aushalten.

In Amerika arbeitete W. Frishmuth 1884—87 in kleinem Maßstabe nach eigenem Verfahren.

1852 hatte Bunsen durch den elektrischen Strom Magnesiumchlorid zerlegt, 1854 gelang es ihm und Deville auch Aluminium auf demselben Wege zu erhalten durch Zersetzung des Natrium-Aluminiumchlorids. 1856 zerlegte Deville auch ein Kryolith-Natriumchloridgemisch. Die hohen Kosten der Stromerzeugung hinderten die industrielle Verwertung dieser Entdeckungen. Erst

1883 wurde nach den Patenten Grätzels von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen Aluminium technisch durch Elektrolyse gewonnen; als Elektrolyt diente das Natriumdoppelfluorid. 1885 stellten die Gebrüder Cowles zu Lockport (Amerika) und Stoke-upon-Trent (England) Aluminiumlegierungen auf dem Wege der elektrischen Erhitzung und Reduktion her. Kleiner betrieb 1886 in einer Versuchsanlage in England die Elektrolyse von Kryolith. 1887 nahm Héroult seine Patente zur Zersetzung von Tonerde. Dieses Verfahren kam 1888 zu Neuhausen am Rheinfall bei Schaffhausen in Betrieb und wird jetzt dort und an andern Plätzen von der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft betrieben. Im Jahre 1889 entstand in Amerika die Pittsburg Reduction Company, welche mit großen Mitteln ein Verfahren von Chas. M. Hall ausbeutet, bestehend in der Zerlegung von Tonerde, gelöst in Fluoriden. Auf den Werken zu St. Michel arbeitete Minet 1890—94 nach seinem Verfahren, später wurde das jetzt überall übliche Verfahren eingeführt. Nach besonderem Verfahren hat Grabau zu Trotha Aluminium in kleinem Maßstabe gewonnen, wovon Proben 1893 in Chicago ausgestellt waren. Die ganze gewaltig gestiegene Aluminiumproduktion wird jetzt ausschließlich nach dem Héroult- und dem Hallprozeß, bezw. nach einer Modifikation beider Verfahren gewonnen.

Material für die Aluminiumgewinnung.

Aluminium ist in seinen Verbindungen das verbreitetste Metall auf der Erde, für die Gewinnung jedoch haben sich bis jetzt nur wenige Erze verwenden lassen. Reine Tonerde, Korund, Al_2O_3 hat nur beim Cowlesprozeß Verwendung gefunden; für die anderen Verfahren bildet das Ausgangsmaterial der Bauxit und der Kryolith. Ersterer ist ein Gemenge von Tonerdehydrat und Eisenhydroxyd. Er wurde zuerst bei Baux in der Provence gefunden, kommt außerdem in Lagern in Krain, Hessen, Irland, Calabrien, Georgia, Alabama vor. Der Bauxit ist seines hohen Eisengehaltes wegen nicht direkt verwendbar, sondern wird erst auf reine Tonerde verarbeitet. Die gleiche Verarbeitung findet auch der Kryolith; dieser wird teilweise auch direkt für die Elektrolyse benutzt. Kryolith ist ein Natrium-Aluminiumdoppelfluorid und kommt in großen Mengen nur bei Ivitut an der Arsukbucht in Südgrönland vor; die Ausbeutung des Lagers erfolgt erst seit Mitte der 50er Jahre.

Gewinnung des Aluminiums.

Aluminium ist in der Reihe der Nutzmetalle das jüngste. Die Herstellung des Metalles hat in kurzer Zeit einen solchen Aufschwung genommen und dabei sind die Herstellungskosten in einer Weise gesunken, wie bei keinem anderen Metalle. Die Hauptstufen der Entwickelung waren folgende. Nach dem alten Devilleschen Verfahren, welches bis 1883 in Salaindres in Betrieb stand, wurde Bauxit mit Soda im Flammofen erhitzt, wobei sich Natriumaluminat bildete, aus dessen Lösung durch Kohlensäure reine Tonerde niedergeschlagen wurde. Diese, mit Kochsalz und Kohle zu Kugeln geformt, wurde bei Weißglut im Chlorstrome behandelt, wobei Natrium-Aluminiumchlorid überdestillierte. Das Doppelchlorid reduzierte man im Flammofen unter Zusatz von Kryolith. Natrium wurde durch Erhitzen von Natrium- und Calciumkarbonat mit Kohle in eisernen Röhren hergestellt. Der Herstellungspreis nach diesem Verfahren betrug 1882 noch 64 ℳ pro kg Aluminium. Bei dem von Castner verbesserten Devilleverfahren wurde zur Herstellung reiner Tonerde Alaun mit Teer geglüht, die Masse mit Salzsäure behandelt, mit Holzkohle geglüht und nachher ausgelaugt. Aus der Tonerde erhielt man in ähnlicher Weise wie beim Devilleverfahren das Doppelchlorid. Den Schwerpunkt des Verfahrens bildeten die Verbesserungen Castners zur billigen und gefahrlosen Massenproduktion von Natrium. Er verwandte statt Soda Ätznatron als Ausgangsmaterial und reduzierte dieses durch Eisencarbid, erhalten durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Teer, in eiförmigen Tiegeln. Jeder Ofen gab in $^5/_4$ Stunden aus 250 kg Ätznatron 30 kg Natrium und 240 kg Soda. Das Kilogramm Natrium kostete nach diesem Verfahren nur noch 2 ℳ. Die Reduktion des Doppelchlorids durch Natrium geschah in Gasflammöfen; es resultierte ein Aluminium mit über 99 %.

Ein weiterer Schritt auf diesem Wege war das Verfahren von Netto, ausgeübt von der Alliance Aluminium Company in Wallsend. Geschmolzenes Ätznatron tropfte auf glühenden Koks; die gebildete Sodaschlacke wurde abgezogen, die Natriumdämpfe verdichteten sich in einer Vorlage. Der Betrieb war kontinuierlich. Die Produktion des Aluminiums aus Kryolith geschah durch Natrium in einem Konverter; die Schmelze blieb flüssig, das Ausbringen wurde wesentlich erhöht. Grabau erhitzte den Kryolith und wandte geschmolzenes Natrium an, die Reaktion verlief sehr schnell und es wurden mehr als 90 % des Natriums ausgenützt. Das Kilogramm Natrium

soll sich jetzt auf 1—1,50 ℳ stellen. Alle diese Verbesserungen der Devilleschen Methode waren schließlich doch der Elektrolyse nicht gewachsen. Bunsen und Deville hatten bereits 1854 geschmolzenes Aluminium-Natriumchlorid durch Elektrolyse zersetzt. Der fabrikmäßigen Gewinnung des Aluminiums nach diesem Verfahren setzte hauptsächlich die Auffindung eines geeigneten Materials für die Schmelzgefäße das größte Hindernis entgegen. Schließlich hat keine Methode, welche die Elektrolysiergefäße von außen erhitzt, ihr Ziel erreicht. Praktisch durchführbar war erst das Verfahren von Cowles 1884, wonach ein Gemisch von Holzkohle und Korund, dem man Kupfer zusetzte, zwischen den Polen eines kastenartigen Schmelzofens reduziert wurde. Man erhielt Aluminiumbronze mit 15—35 % Aluminium. Durch dieses Verfahren sank der Preis für Aluminiumbronze von 12,50 ℳ auf 5 ℳ.

Paul Héroult war der erste, der den Weg angab, auf dem die heutige Aluminiumindustrie sich entwickelte. In den Patentschriften (Franz. Pat. 175711 vom 23. IV. 1886) bezeichnet er die Erfindung als „Verfahren zur Herstellung von Aluminiumlegierungen durch die erhitzende und elektrolytische Wirkung eines elektrischen Stromes auf Aluminiumoxyd und das Metall mit welchem Aluminium legiert werden soll". Das Verfahren wurde 1888 von der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft, der späteren Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen zur Ausführung gebracht. Es wurde zunächst nur Aluminiumbronze gewonnen. Als Kathode diente ein mit Kohlenziegeln ausgekleideter Eisenkasten, als Anode mehrere vertikal bewegbare Kohlenböcke. Man brachte Kupfergranalien auf den Boden des Gefäßes, schmolz das Kupfer im Lichtbogen ein, setzte Tonerde hinzu, schmolz auch diese ein und setzte die Elektrolyse durch Einsenken der Kohlen in das flüssige Bad in Gang. Das Héroultsche Verfahren vermeidet also die Erhitzung von außen zum Flüssighalten des Bades. Héroult hatte zuerst ebenfalls Reinaluminium aus einem Bade von geschmolzenem Kryolith unter Zusatz des Doppelchlorides zu erhalten versucht. Unter Leitung von M. Kiliani ging man in Neuhausen bald zur betriebsmäßigen Fabrikation von Reinaluminium über. In diesem Falle fällt das Einschmelzen des Kupfers weg, man bringt etwas Kryolith auf die Kathode, schmilzt im Lichtbogen ein und setzt Aluminiumoxyd zu, wodurch eine wesentlich leichtflüssigere Schmelze entsteht, als wenn man nur Tonerde allein verwendet. Sobald die Schmelze im Fluß ist, senkt man die obere Elektrode in dieselbe und beginnt die

Elektrolyse. Es scheidet sich Aluminium ab, der Sauerstoff der Tonerde verbindet sich mit dem Kohlenstoff der Anode. Entsprechend der Abscheidung des Metalles setzt man Tonerde nach, ebenso läßt man entsprechend dem Abbrand der Kohle die Anode nachsinken. Durch Regulierung der Stromstärke hat man es in der Hand, soviel Hitze im Bade selbst zu erzeugen, um das Bad flüssig zu halten, andererseits aber eine Überhitzung zu vermeiden. Bei der Reindarstellung von Aluminium kann man sowohl eine Eisenkathode wie die Kohlenschicht als Kathode benutzen, ohne fürchten zu müssen, daß das Aluminium Eisen oder Kohlenstoff aufnimmt, wenn man die Temperatur des Bades nicht zu hoch hält. Das Verfahren wird jetzt eben noch in dieser Weise ausgeführt. Erst 1890 brachte Neuhausen Aluminium in großen Mengen auf den Markt.

Während nun fast alle europäischen Werke in dieser Weise arbeiten, gewinnt man an den Niagarafällen nach Patenten von Hall Aluminium. Tatsächlich geschieht die Gewinnung fast genau in derselben Weise wie eben angeführt. Die Patente von M. Hall 1886 bis 1893 beschreiben die Reduktion des Aluminiums aus Aluminiumoxyd, welches in einem Aluminiumfluorid-Doppelsalz gelöst wird, mit Hilfe des elektrischen Stromes. Als Zusätze zum Aluminiumfluorid werden Flußspat, Kryolith, Calciumchlorid etc. angegeben. Hall beabsichtigte zunächst eine Erhitzung von außen, welche natürlich jetzt nicht mehr angewendet wird. Die industrielle Herstellung von Aluminium nach Hall begann im November 1888 in Pittsburg mit einem täglichen Ausbringen von 22,5 kg. Minet, mit dessen Namen ebenfalls öfter ein technischer Prozeß der Aluminiumgewinnung belegt wird, wollte (Patent 1887) als Elektrolyt Gemische von Aluminiumfluorid und Natriumchlorid oder Kryolith und Kochsalz verwenden. Tatsache ist jedenfalls, daß nach Minets Verfahren niemals industrielle Mengen von Aluminium gewonnen worden sind.

Diese Betrachtung ergibt, daß man jetzt überall fast genau in derselben Weise arbeitet und es somit eigentlich nicht mehr berechtigt ist, von einem bez. mehreren besonderen Verfahren zu sprechen.

Den Vorschlag zur Erhitzung des Aluminiumbades ohne äußere Wärmezufuhr allein durch die Stromwirkung hat nach Borchers' Angabe zuerst Bradley im Jahre 1883 gemacht.

Die Aluminiumgewinnung geschieht jetzt überall in reihenweise aufgestellten kastenartigen Öfen, aus denen von Zeit zu Zeit das Aluminium ausgeschöpft wird, während man fortgesetzt die vom Strome zersetzte Tonerde ergänzt, bez. die Zusammensetzung des

Bades wieder korrigiert. Der Betrieb ist kontinuierlich. Zur Erzeugung von 1000 kg Aluminium in 24 Stunden sollen 1400—1600 elektrische Pferdekräfte nötig sein. Die Spannung beträgt rund 7—8 Volt, die Stromdichte 300—500 A/qdm.

Da eine nachträgliche Raffination des Aluminiums nicht gut möglich ist, so ist eine Hauptbedingung die Reinheit des Ausgangsmaterials, d. h. die Abwesenheit von erheblichen Mengen Kieselsäure und Eisen. Deshalb ist die direkte Verarbeitung von Bauxit und die Anwendung unreinen Kryoliths ausgeschlossen. Das Ausgangsmaterial bildet deshalb reine Tonerde, die entweder in der früher angegebenen Weise im Großen gewonnen wird, oder die man jetzt nach dem Verfahren von Bayer herstellt, wonach der zerkleinerte Bauxit in einer Art Brücknerofen calciniert und in eisernen Druckfässern mit Natronlauge (sp. Gew. 1,45) mit 5—7 Atm. Druck gelaugt wird. Die filtrierte Lauge wird mit reinem Aluminiumhydroxyd verrührt, wodurch ungefähr $^3/_4$ der gelösten Tonerde abgeschieden werden. Der Niederschlag wird filtriert, die Preßkuchen werden calciniert. Das eingedampfte Filtrat geht wieder zur Laugerei. Hall soll reine Tonerde nach einem besonderen Kalkverfahren darstellen.

Die Aluminiumgewinnung ist nur an Orten möglich, wo sich große Wasserkräfte befinden. Die älteren Werke befinden sich in Kensington, Pa., an den Niagarafällen, am Rheinfall bei Neuhausen, in Lapraz und St. Michel in Savoyen. Hierzu kamen noch in den letzten Jahren die Werke bei Rheinfelden, zu Lend an der Gasteiner Ache und an den Foyersfällen in Schottland; die Anlage an den Sarpsfossfällen in Norwegen ist immer noch nicht in Betrieb.

Für die Aluminiumfabrikation sollen von den Wasserkräften an den einzelnen Stellen verbraucht werden:

Pittsburg Reduction Co.	Niagarafälle	10500 P. S.
„ „ „	Shawiniganfälle	5000 „
British Aluminium Co.	Foyers	5000 „
Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft	Neuhausen	4500 „
„ „ „ „	Rheinfelden	5000 „
„ „ „ „	Lend Gastein	3000 „
Soc. Electro-Metallurgique Française . .	Lapraz	5000 „
Compagnie des Produits Chimiques d'Alais	St. Michel	2000 „

Im Jahre 1900 produzierten:

Neuhausen, Rheinfelden und Lend	2540 t
St. Michel und Lapraz	1530 t
Foyers	510 t
Niagarafälle	3230 t
	7810 t

Aluminium findet zu verschiedenen Zwecken Verwendung. Die Stahlindustrie verbraucht allein ca. 2500 t als Reduktionsmittel. Neuerdings werden namentlich in Amerika größere Mengen des Metalles für elektrische Leitungskabel verwendet. Die Legierungstechnik verbraucht ebenfalls einen Teil der Produktion. Eine große Menge absorbiert auch das Goldschmidtsche Reduktionsverfahren.

Aluminiumproduktion in metr. Tonnen.

	Frankreich		Frankreich	Deutschland	England	Schweiz	Verein. Staaten.	**Welt**
1854—56	0,025							
1859	1,68	1881	2,1					
1862	1,25	82	2,3					
63	1,00	83	2,3				0,04	**2**
64	1,20	84	2,2				0,07	**2**
65	1,20	85	2,0	10	1,0		0,31	**13**
1862—65	**4.65**	**1881—85**	**10,9**	**10**	**1,0**		**0,42**	17
1866	1.30	1886	2,4	10	1,0		3,0	**16**
67	1,70	87	2,0	15	1,0		8,1	**26**
68	0,80	88	4,2	15	11,5		8,6	**39**
69	0,50	89	14,8		34,5		21,6	**71**
70	1,04	90	37,0		70,0	40,5	27,9	**175**
1866—70	**5,34**	**1886—90**	**60,4**	**40**	**118,0**	**40,5**	**69,2**	327
1871	0,57	1891	36		52,5	168,7	76,1	**333**
72	1,79	92	75		41,0	237,4	133,6	**487**
73	1,10	93	137		—	437,5	141,3	**716**
74	1,43	94	270		—	600,0	370,4	**1240**
75	0,92	95	360		—	650,0	416,8	**1437**
1871—75	**5.81**	**1891—95**	**878**		**93.5**	**2093.9**	**1138,2**	4213
1876	0,90	1896	370		130	700	590	**1790**
77	1,70	97	470		310	800	1814	**3414**
78	1,50	98	565		310	800	2359	**4024**
79	1,80	99	1000		550	1600	2948	**6098**
80	1,10	1900	1500		560	2500	3243	**7743**
1876—80	**7,00**	**1896—1900**	**3905**		**1860**	**6400**	**10954**	23069

Mangels zuverlässiger Zahlen schätzt man die Produktion von 1901 ebenso wie die von 1900.

Offizielle Produktionsangaben liegen nur von Frankreich und von den Vereinigten Staaten vor. Die französischen Angaben beginnen 1862. Die Angaben sind entnommen: Frankreich, Travaux

statistiques; Vereinigte Staaten, Mineral Industry; Deutschland, England, Schweiz den Statistischen Mitteilungen der Metallgesellschaft.

Deutschland erzeugte eine Kleinigkeit 1885—88, über die jetzige Erzeugung in Rheinfelden seit 1897 ist nichts bekannt. Die Schweiz liefert Aluminium seit 1890, die Vereinigten Staaten seit 1883, England 1885—92 und von 1896 ab.

Auffällig ist bei der Produktion die starke Zunahme seit 1891, welche den Einfluß der Elektrolyse deutlich zum Ausdruck bringt. Die graphische Aufzeichnung der Produktion findet sich auf Tafel XXIV. Bemerkenswert ist weiter noch das zeitliche Zusammenfallen der ungeheuren Verbilligung des Metalles mit dem Beginn der elektrolytischen Gewinnung.

Aluminiumpreise im Großhandel für 1 kg auf dem Kontinent.

	ℳ		ℳ		ℳ
1854 . .	2400	1886 . .	70	1894 . .	4
1855 . .	1000	1888 . .	44	1895 . .	3
1856 . .	300	1889 . .	38	1896 . .	2,60
1857 . .	240	1890 Febr.	27,60	1897 . .	2,50
1859 . .	160	1890 Sept.	15,20	1898 . .	2,20
1864 . .	160	1891 Febr.	12	1899 . .	2,20
1874 . .	160	1891 Juli	8	1900 . .	2
1878 . .	105	1891 Nov.	5	1901 . .	2
1884 . .	82	1892 . .	5		
1885 . .	74	1893 . .	5		

1854—89 sind Preise für Aluminium nach dem Deville-Verfahren von verschiedenen Fabriken.

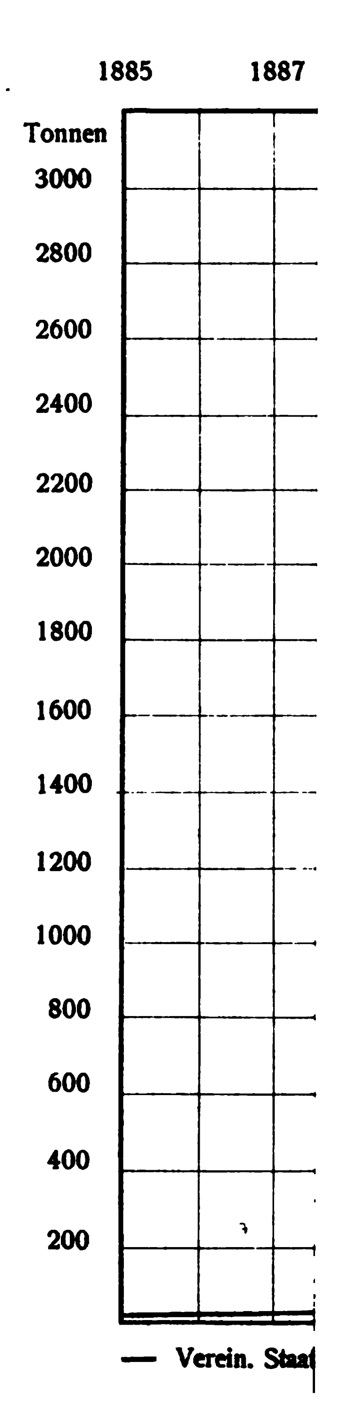
1890—1901 Preise von Elektrolyt-Aluminium von Neuhausen (Metallgesellschaft Frankfurt).

Die graphische Darstellung der Preise s. bei Kalium, Natrium, Tafel XXV.

Magnesium.

Magnesiasalze wurden erst bekannt, als 1695 Nehemias Grew aus dem Wasser der Epsomer Mineralquelle das Bittersalz wegen seiner Wirkung für medizinische Zwecke gewonnen hatte. 1710 wies Hoy nach, daß die Mutterlauge des Seesalzes Bittersalz enthalte. Bergmann gab 1775 eine vollständige Untersuchung der

Alumin

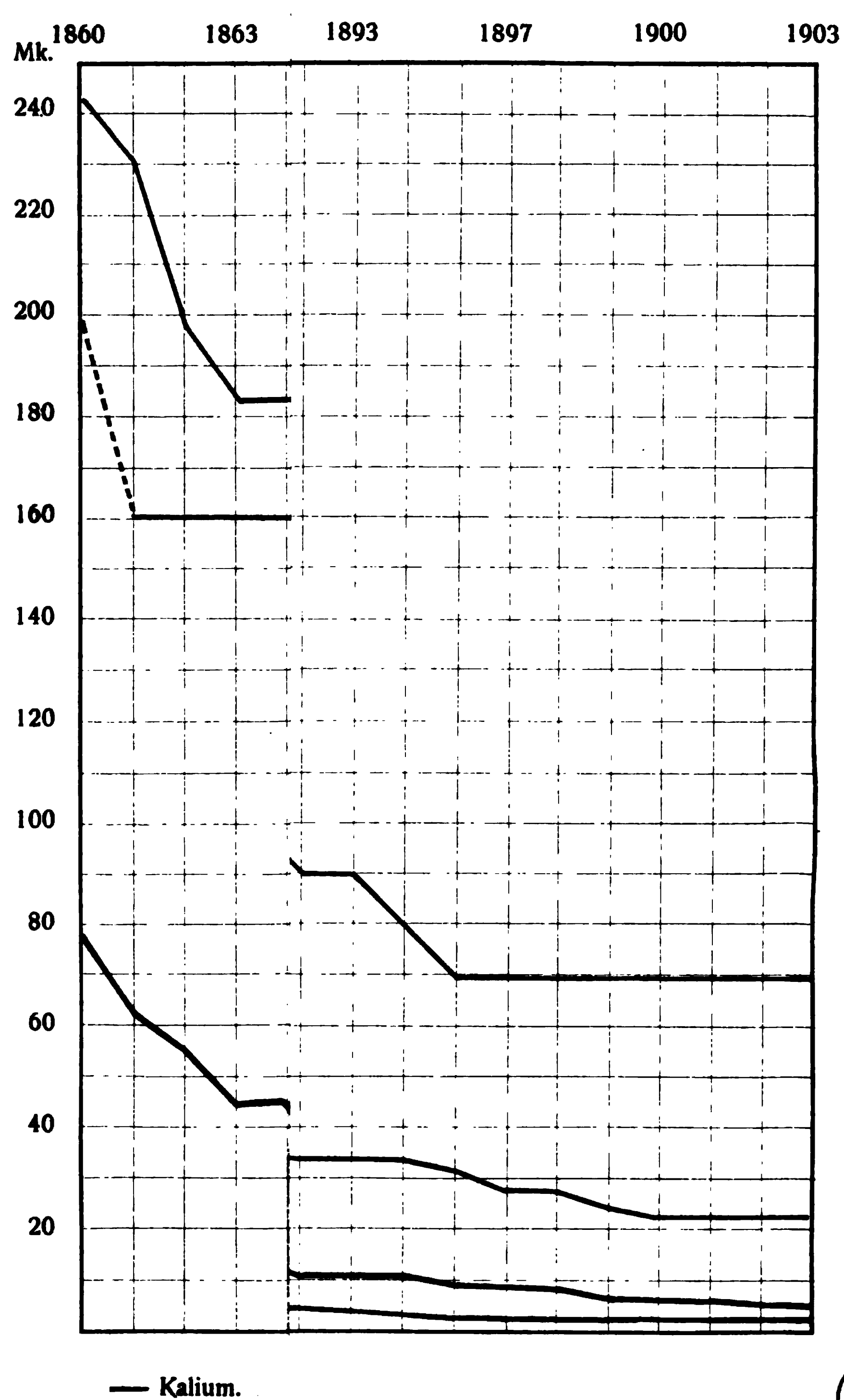


Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig

m

Tafel XXV.



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. |

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

chemischen Eigenschaften der Magnesia. Die Bezeichnung „Magnesia" erhielt die Bittererde von Black; Davy schlug für das darin enthaltene Metall den Namen „Magnesium" vor.

Magnesium findet sich als Chlor- und Brommagnesium in großen Quantitäten im Seewasser und im Carnallit, als Sulfat im Kieserit und Kaïnit, als kohlensaures Salz im Magnesit und Dolomit.

Das Metall zu isolieren gelang zuerst Davy 1808 mit Hilfe von Natrium. Auch technisch ist dieses Verfahren benutzt worden, und zwar waren die dabei angewandten Methoden die bei der Reduktion des Aluminiums durch Natrium (vergl. Aluminium) besprochenen. Erst 1852 gelang es Robert Bunsen, das Magnesium aus dem Chlorid mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen; später zerlegte er auch das Kalium-Magnesiumchlorid (Carnallit). Als die Elektrolyse technisch zur Magnesiumherstellung benutzt wurde, konnten ebenso wie bei Aluminium die Natriummethoden nicht mehr konkurrieren. Das einzige früher angewandte Verfahren war das von Grätzel (D.R.Pat. 26932. 1883) für Aluminium- und Magnesiumdarstellung empfohlene, welches jedoch für Aluminium ungeeignet war. Die Zersetzung des geschmolzenen Magnesiumchlorides oder Kalium-Magnesiumchlorides geschah in Gefäßen aus Eisen (oder Kupfer) oder in Porzellan- oder (Graphit)gefäßen. Im ersteren Falle diente das Schmelzgefäß als Kathode, im anderen ein zylindrisches Metallblech; als Anode ein bis zum Boden reichender Kohlenstab, welcher von einem mit Schlitzen versehenen Porzellanzylinder umgeben war. Das metallische Magnesium sammelte sich am Boden des Gefäßes an; um aber Verlusten vorzubeugen, entstehend durch die leichte Oxydierbarkeit des geschmolzenen Metalles, leitete man während der Elektrolyse einen Strom reduzierenden Gases über die flüssige Salzmasse. Die Elektrolysiergefäße wurden in einem Ofen von außen geheizt.

Der Hauptproduzent (lange Zeit der alleinige) ist die Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen. Kleine Mengen lieferte noch die Magnesium Metal Company in Patricroft (Manchester, England) und die American Magnesium Company in Boston (1865 bis 1889), letztere ist eingegangen. Eine eigentliche Magnesiumindustrie besteht erst seit 1884, seit Errichtung der Hemelinger Fabrik. Als Ausgangsmaterial dient auch heute noch entwässerter Carnallit; das natürlich vorkommende Salz ist aber zu unrein, man stellt deshalb für die Magnesiumgewinnung Carnallit aus Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid her. Die Hemelinger Fabrik macht jetzt

auch natürlichen Carnallit dadurch verwendbar, daß sie durch Zusatz von Natrium- und Kaliumchlorid bez. künstlichem Carnallit die Schmelze auf die Zusammensetzung von 41,66 % Magnesiumchlorid, 32,66 % Kaliumchlorid und 25,66 % Natriumchlorid bringt. Unter Zusatz von etwas Flußspat soll das Magnesium in der Schmelze sehr gut zusammenfließen. Man schmilzt in eisernen Kesseln kristallisiertes Magnesiumchlorid in seinem Kristallwasser, trägt Kaliumchlorid ein und bringt bei mäßiger Hitze unter beständigem Rühren zur Trockne. Das Einschmelzen der Masse geschieht bei dunkler Rotglut, Magnesiumoxyd wird durch Zusatz von Chlorammonium, vorhandene Sulfate durch Zusatz von Kohle unschädlich gemacht. Die klare Schmelze wird dann in das Elektrolysiergefäß umgefüllt und der elektrische Strom hindurchgeschickt. Man arbeitet (nach Angaben von Borchers) mit einer Kathodenstromdichte von wenigstens 1000 Amp. bei 7—8 Volt Spannung. Läßt man die Temperatur nicht wesentlich über den Schmelzpunkt des Magnesiums steigen, so bleiben die Magnesiumkugeln am Boden des Schmelzgefäßes. Die Kugeln werden in Tiegeln unter Flußmitteln zusammengeschmolzen. Seit ein paar Jahren erzeugt auch die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron nach einem von Rathenau u. Sutter auf den elektrochemischen Werken in Bitterfeld ausgearbeiteten Verfahren Magnesium. Über die Art des Verfahrens ist nichts bekannt.

Die Verwendung des Magnesiums ist sehr beschränkt; es findet hauptsächlich Verwendung für Beleuchtungszwecke (Photographie, Signallicht) und zur Raffination von Metallen (namentlich Nickel, Neusilber). Die Nickelwalzwerke sollen die größte Menge Magnesium konsumieren. In jüngster Zeit wird eine neue Legierung aus Aluminium und Magnesium, das von Mach erfundene „Magnalium“, sehr empfohlen, welche gewisse brauchbare Eigenschaften besitzt.

Eine Statistik über die Produktion ist nicht zu erlangen. Nach Mitteilungen der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen ist der Bedarf ein sehr schwankender und ebenso die Produktion. Nach amerikanischer Quelle[1]) soll der Weltverbrauch 12000 kg jährlich betragen.

Das Handelsprodukt enthält 99,73 % Magnesium.

Die graphische Aufzeichnung der Preise s. bei Kalium, Tafel XXV.

---

1) Min. Ind. 1899.

Preise des Magnesiums pro 1 kg in Mark.

	ℳ		ℳ		ℳ		ℳ
1861	850	1871	360	1881	310	1891	36
62	665	72	370	82	300	92	33
63	665	73	360	83	300	93	33
64	1795	74	370	84	300	94	33
65	1376	75	380	85	300	95	31
1861—65	**1028**	**1871—75**	**368**	**1881—85**	**302**	**1891—95**	**33**
1866	449	1876	380	1886	90	1896	28
67	449	77	380	87	55	97	23
68	393	78	320	88	44	98	22
69	393	79	320	89	44	99	22
70	353	80	310	90	36	1900	22
1866—70	**409**	**1876—80**	**354**	**1886—90**	**54**	**1896—1900**	**23**
						1901	26
						1902	26

(Großhandelspreise nach E. Merck.)

Während der Preis bis 1885 noch auf 300 ℳ und darüber gestanden hatte, sinkt derselbe von 1886: 90 ℳ, schnell herunter bis 1899: 22 ℳ das Kilogramm (bei Entnahme größerer Mengen). Man sieht also auch aus der bedeutenden Preisreduktion zwischen 1885 und 1886 die Überlegenheit der Elektrolyse (begann 1884) über die anderen Verfahren.

Kalium.

Schon den Schriftstellern der Griechen und Römer war das kohlensaure Kalium bekannt, auch Ätzkalilauge verstand man schon herzustellen. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde erst Anfangs des 19. Jahrhunderts festgestellt, nachdem es Davy gelungen war im Jahre 1807 die Reduktion der Alkalien durchzuführen. Er zersetzte schwach befeuchtetes Ätzalkali zwischen Platindraht-Elektroden eines elektrischen Stromkreises und erhielt dabei kleine Kügelchen von vollkommenem Metallglanze. Gay-Lussac und Thénard fanden 1808, daß dieses Metall auch erhalten wird, wenn man Kali mit Eisenfeile oder Draht zur schwachen Weißglut erhitzt. In demselben Jahre zeigte Curandau, daß man statt Eisen auch Kohle anwenden könne.

Schon 1800 hatte Lampadius bemerkt, daß beim Eintragen von Kohle in schmelzende Alkalien eine lebhafte Lichtentwickelung stattfinde; er hatte dabei die richtige Vermutung, daß eine Desoxydation der Alkalien stattfinde.

Kaliumsalze finden sich in großer Menge und Verbreitung in der Natur. Das Ausgangsmaterial für Kaliumpräparate bilden die Staßfurter Abraumsalze: Sylvin (KCl); Carnallit ($KCl, MgCl_2$), Kainit, Polyhalit und andre.

Die erste technische Methode der Kaliumgewinnung von Brunner benutzte Kaliumkarbonat und Kohle, ebenso später Wollaston. Die Destillation fand aus schmiedeeiserner Flasche in eine mit Steinöl gefüllte Flasche statt. Donny u. Mareska bedienten sich einer Vorlage aus flachen Eisenblechen. Auf die Kaliumgewinnung sind dann dieselben Verbesserungen übertragen worden, welche zur Herstellung billigen Natriums führten.

Über die erzeugte Menge des Kaliummetalles existiert keine Statistik. Preise folgen weiter unten.

Natrium.

Das in Ägypten vorkommende kohlensaure Natron bezeichneten die Alten als *νίτρον*, Nitrum, flos salis. Der Ausdruck Natron kommt erst im 15. Jahrhundert auf zur Unterscheidung von Nitrum, Salpeter. Die Umstände der Entdeckung des Metalles waren dieselben, wie bei Kalium.

Auch die erste Darstellung des Natriummetalles geschah in derselben Weise. Verbesserungen an dem alten Verfahren, welches nur ungefähr ein Drittel des Natriumgehaltes als Metall ausbrachte, wurden erst vorgenommen, als Natrium Verwendung zur Reduktion des Aluminiums fand. Schon Deville begann mit Verbesserungen; eine wirkliche Umgestaltung erhielt das Verfahren durch Y. Castner 1886, welcher Ätznatron mit Eisencarbid durch Erhitzung in Stahltiegeln zersetzte. Durch sein Verfahren sank der Herstellungspreis des Natriums auf 2 ℳ pro kg. (1854 hatte ein kg noch 1600 ℳ gekostet). Ein kontinuierliches Verfahren hatte Netto erfunden, welches ebenso wie das Castnersche das Natrium zu einer technisch ver-

wertbaren Substanz machten. (Die beiden Verfahren sind bei „Aluminium“ beschrieben.)

1890 erfand Castner einen elekrolytischen Prozeß zur Gewinnung von metallischem Natrium aus geschmolzenem Ätznatron. Derselbe kam 1891 an den Niagara-Fällen, in England und auf dem Kontinent in Anwendung. Auch heute noch wird die größte Menge des Natriums nach diesem Verfahren gewonnen. In einem eisernen Gefäße, welches von außen geheizt wird, befindet sich geschmolzenes Ätznatron, eine zylindrische Kathode geht durch den Boden des Gefäßes. Die Anode bildet ein Eisenzylinder, welcher die Kathode in einigem Abstande umgibt, über der Kathode befindet sich ein zylindrisches Gefäß, welches bis in die Schmelze reicht, in welchem sich die aufsteigenden Natriumkügelchen sammeln und aus dem sie von Zeit zu Zeit ausgeschöpft werden. Castner führte den Prozeß zuerst zu Oldbury in England aus; jetzt ist die Fabrikation von dort nach Weston Point bei Runcorn verlegt. Der Castnerprozeß wurde dann von der Niagara Electrochemical Co. am Niagara eingeführt, die mit 400 PS. arbeitet. 1899 begann die Natriumgewinnung nach obigem Verfahren in Rheinfelden durch die Elektrochemische Fabrik Natrium, während die Höchster Farbwerke schon seit 1898 nach diesem Verfahren arbeiten (150 PS.). In Neuhausen wird nach einem anderen unbekannten Verfahren Natrium gewonnen. Seit 1900 geht in Les Clavaux (Frankreich) eine Anlage mit 2000 PS. auf Natrium nach Castner. Eine Modifikation erhielt das Castnerverfahren durch Becker, welcher die Form der Kathode etwas abänderte und eine Art gekühlter Glocke zum Auffangen des Natriums benutzt. Der Beckerprozeß wurde im Mai 1900 in Bellegarde (Frankreich) im Großen zur Ausführung gebracht. Als Elektrolyt dient hier ein geschmolzenes Gemisch von Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat. Über die Menge des erzeugten Natriums ist nichts bekannt. Das metallische Natrium findet hauptsächlich Verwendung zur Erzeugung von Natriumsuperoxyd und zur Herstellung von Cyanid. Ein Teil wird auch als Reduktionsmittel in der Farbchemie verbraucht. Die Verwendung des Natriums zur Darstellung von Aluminium dauerte nur bis Ende der 80er Jahre.

Preise von Kalium und Natrium.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Preise dieser beiden Metalle. Die stetige Verbilligung zeigt deutlich die Verbesserung der Herstellungsverfahren.

Preise von Kalium und Natrium für 1 kg in Mark.

	Kalium ℳ	Natrium ℳ		Kalium ℳ	Natrium ℳ		Kalium ℳ	Natrium ℳ
1860	241	78,2						
1861	231	61,2	1876	185	18,0	1891	100	10,5
62	197	54,4	77	185	18,0	92	90	10,0
63	184	44,2	78	185	18,0	93	90	9,0
64	184	44,2	79	175	18,0	94	80	9,0
65	177	30,6	80	175	18,0	95	70	9,0
1860—65	**195**	**47**	**1876—80**	**181**	**18,0**	**1891—95**	**86**	**9,50**
1866	167	27,2	1881	175	18,0	1896	70	6,0
67	163	22,1	82	170	18,0	97	70	4,7
68	—	20,4	83	170	18,0	98	70	5,0
69	112	20,4	84	170	18,0	99	70	4,8
70	112	17,0	85	170	18.0	1900	70	4,8
1866—70	**139**	**21,4**	**1881—85**	**171**	**18,0**	**1896—1900**	**70**	**5,1**
1871	184	17,0	1886	165	18,0	1901	70	4,65
72	184	17,0	87	165	17,0	1902	66	4,50
73	190	18,7	88	150	17,0			
74	190	18,7	89	130	13,50			
75	192	18,9	90	110	10			
1871—75	**188**	**18,0**	**1886—90**	**144**	**15,1**			

(Großhandelspreise nach Listen von E. Merck)

Die graphische Darstellung der Preise der Alkalimetalle findet sich auf Tafel XXV.

Lithium.

Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson in Berzelius' Laboratorium ein neues Alkali, welches er Lithion (λίθος Stein) nannte. Dasselbe wurde in Petalit, Spodumen, Lepidolith aufgefunden. Diese Silikate enthalten 0,6—2,7 % davon. In etwas größerer Menge findet es sich im Triphylin und Amblygonit und kommt in einer Reihe Mineralwässer vor.

Zur Gewinnung schmilzt man nach Troost Lepidolith, Baryumkarbonat und -sulfat und Kaliumsulfat zusammen. Die obere Schicht der Schmelze enthält Lithiumsulfat, welches nach der Umwandlung in das Chlorid durch Alkohol und Äther ausgezogen wird. Erst 1855 gelang es Bunsen und Matthiessen Lithium durch Elektrolyse zu gewinnen. Güntz benutzt zur Elektrolyse geschmolzenes Chlorlithium-Chlorkalium, Kohle-Eisenelektroden und einen Strom von 20 Volt und 10 Amp. Lithium kann nicht durch Reduktion mit Kohle oder Eisen erhalten werden. 1901 zeigte Kahlenberg, daß man Lithium durch Elektrolyse von Chlorlithium in Pyridin erhalten könne. Die Preise folgen weiter unten.

Cäsium und Rubidium.

Bunsen und Kirchhoff entdeckten die beiden neuen Elemente bei ihren Spektraluntersuchungen in der Mutterlauge von Dürkheimer Wasser und im Lepidolith. Cäsium und Rubidium finden sich weit verbreitet, aber immer nur in geringen Mengen. Sie sind auch im Staßfurter Carnallit enthalten. Man benutzt zur Rubidiumgewinnung Lepidolith-Rückstände von der Lithiumgewinnung oder Salpetermutterlaugen. Man fällt mit Platinchlorid die Doppelchloride, aus denen das leichter lösliche Kalium entfernt wird. Der Niederschlag wird geglüht und durch Auslaugen vom Platin getrennt. Man kann auch Kalium, Cäsium und Rubidium durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Alaune trennen. Zur Gewinnung des Metalles destilliert man verkohltes weinsaures Rubidium wie Kalium in Steinöl, oder reduziert das Hydroxyd mit Aluminium. Cäsium findet sich reichlich in dem seltenen Pollux-Mineral. Cäsium läßt sich nicht wie die anderen Alkalimetalle darstellen. Am besten erhält man es noch durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Baryum- und Cäsiumcyanid.

Preise von Lithium, Rubidium und Cäsium für 1 g in Mark.

	Lithium	Rubidium		Lithium	Rubidium		Lithium	Rubidium	Cäsium
	ℳ	ℳ		ℳ	ℳ		ℳ	ℳ	ℳ
1870	34	21							
71	21	—	1881	22	27	1891	20	25	—
72	25,5	—	82	20	27	92	20	25	—
73	20,4	39	83	20	27	93	20	25	—
74	20,4	34	84	20	27	94	20	24	—
75	20	34,3	85	20	27	95	14	23	—
1871—75	**21,5**	**35,8**	**1881—85**	**20,4**	**27**	**1891—95**	**18,8**	**24,4**	—
1876	20	34,3	1886	20	25	1896	13	20	25
77	20	28	87	20	25	97	10	20	25
78	20	28	88	20	25	98	10	20	25
79	20	28	89	20	25	99	3	20	25
80	20	28	90	20	25	1900	3	20	25
1876—80	**20**	**29,3**	**1886—90**	**20**	**25**	**1896—1900**	**7,8**	**20**	**25**
						1901	3	20	25
						1902	3	20	25

(Großhandelspreise von E. Merck.)

Calcium.

Die alkalischen Erden: Calcium, Baryum, Strontium, wurden ebenso, wie die Alkalien, für einfache Körper gehalten, bis 1808 Berzelius und Davy zeigte, daß sie Metalloxyde seien. Calcium kommt in großen Mengen als Karbonat vor in der Form von Marmor, Kalkstein, Kalkspat, auch mit Magnesiumkarbonat als Dolomit. Das Calciummetall erhielt Davy durch Elektrolyse von Calciumchlorid mit einer Quecksilberkathode als Amalgam; durch Ausglühen des Amalgams gewann er das Metall. Außer durch direkte Elektrolyse von Chlorcalcium, die zuerst Bunsen und Matthiesen anwandten, kann Calcium auch durch Reduktion des Jodides mit Natrium erhalten werden, oder wie Cl. Winkler zeigte, durch Reduktion des Oxydes, Hydroxydes und Karbonates mit Magnesium. Verwendung finden die Metalle der alkalischen Erden nicht.

Baryum.

Auf Baryumverbindungen wurde man erst 1602 aufmerksam durch Verwendung derselben zu Bologneser Leuchtstein. Die Entdeckung des Barytes im Schwerspat machte 1774 Scheele. Den Namen Baryt erhielt die Erde 1779. Berzelius und Davy gelang es dann 1808 das Metall durch Elektrolyse als Amalgam abzuscheiden. Am besten gelingt die Elektrolyse mit geschmolzenem Baryumchlorid. Das Baryum findet sich in der Natur hauptsächlich als Sulfat (Schwerspat), weniger verbreitet ist das Karbonat (der Witherit).

Strontium.

Crawford vermutete 1790 zuerst, daß der Strontianit eine besondere Erde enthalte. Klaproth bestimmte 1793 die Eigenschaften dieser Erde und Davy isolierte 1808 das Metall durch Elektrolyse von befeuchtetem Strontiumhydroxyd und Strontiumchlorid. Bunsen und Matthiessen verbesserten den Apparat etwas. Franz hat auch Strontiumamalgam erhalten durch Erhitzen von Strontiumchloridlösungen mit Natriumamalgam. — Strontium findet sich hauptsächlich als Sulfat (Cölestin) und Karbonat (Strontianit).

Da diese Metalle der alkalischen Erden technisch keine Verwendung finden, so kann man von einer Produktion nicht sprechen.

Tafel XXVI.

idium



Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Lith. und Druck von Hermann Springer. Leipzig

Preise von Calcium, Baryum, Strontium.

1 g in Mark.

	Calcium	Baryum	Strontium		Calcium	Baryum	Strontium
	M	M	M		M	M	M
1870	**13,6**	**3,5**	**3,4**				
1871	12,5	3,5	3,6	1886	20	8	12
72	22,1	3,7	13,6	87	20	8	12
73	22,1	8,5	14,1	88	20	8	12
74	22,1	8,5	14,1	89	20	8	12
75	22,3	8,6	14.5	90	20	8	12
1871—75	**20,3**	**6,6**	**12,0**	**1886—90**	**20**	**8**	**12**
1876	—	—	—	1891	20	8	12
77	26	12	18	92	20	8	12
78	26	12	18	93	20	8	12
79	25	10	18	94	20	8,5	12
80	25	10	18	95	20	—	12
1876—80	**25,5**	**11,0**	**18**	**1891—95**	**20**	**8**	**12**
1881	25	10	18	1896	18	5	8
82	20	8	18	97	18	5	8
83	20	8	13	98	18	5	8
84	22	8	12	99	18	5	8
85	22	8	12	1900	18	5	8
1881—85	**21,8**	**8,4**	**14,6**	**1896—1900**	**18**	**5**	**8**
				1901	18	5	8
				1902	18	5	8

(Großhandelspreise nach Listen von E. Merck.)

Die graphische Darstellung der Preise dieser drei Metalle findet sich auf Tafel XXVI.

Wolfram.

Von den Wolframerzen war der Wolframit schon den Bergleuten im 16. Jahrhundert bekannt; Agricola (de natura fossilium) nennt ihn lupi spuma, Matthesius (Sarepta 1578) Wolfrumb oder Wolfsschaum. Wallerius hielt das Erz für ein Eisenerz, Cronstedt 1758 für eine Braunsteinart. Kaim behauptete 1770 in seiner „Dissertatio de metallis dubiis“, aus dem Wolfram ein Halbmetall gewonnen zu haben; die Versuche erwiesen sich aber als ungenau. In dem Tungstein (Schwerstein), den man erst für „weiße Zinngraupen“, später aber für ein Eisenerz hielt, fand Scheele 1781 eine eigentümliche Säure, Bergmann vermutete ein neues Metall in derselben. 1783 entdeckten Joseph und Fausto d'Elhujar, daß im Wolfram dieselbe Säure vorhanden sei wie im Tungstein;

es gelang ihnen auch, das Metall aus der Wolframsäure zu reduzieren.

Die einzigen technisch wichtigen Wolframmineralien sind der Wolframit (Fe, Mn) WO_4 mit 75—76 %, der Hübnerit Mn WoO_4, und der Scheelit $CaWO_4$, mit 80,6 % Wolframsäure. Wolframit findet sich im sächsich-böhmischen Erzgebirge, in England, meist mit Zinnerzen zusammen, er kommt auch in den Vereinigten Staaten vor. Scheelit kommt in größeren Mengen in Connecticut, Californien und Neuseeland vor, der Hübnerit in Nevada.

Das Wolframmetall wurde zuerst durch Reduktion der Wolframsäure mit Kohle bei sehr hoher Temperatur gewonnen, das Metall enthält dann aber Kohlenstoff. Berzelius reduzierte die Säure im Wasserstoffstrome. Technisch dient das wolframsaure Natrium als Ausgangsmaterial. Das Erz wird mit Soda und Salpeter im Flammofen geschmolzen, ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und das Natriumwolframat auskrystallisieren gelassen. Wolfram wird häufig als Nebenprodukt bei der Zinngewinnung erhalten. Aus dem Natriumsalz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure die Wolframsäure. Moissan gelang es, Wolfram durch Reduktion eines Gemisches von 80 Teilen Wolframsäure und 8 Teilen Zuckerkohle durch einen elektrischen Strom von 900 Amp. und 50 Volt herzustellen. Defacqz reduzierte mit demselben Stromverhältnisse Wolframit von Zinnwald mit 14 % Zuckerkohle und erhielt eine Wolframlegierung mit 92 % Wolfram. Im Handel kommt auch sogen. „technisches“ Wolfram vor, welches aus der Chlorverbindung durch trocknes Ammoniak zunächst als koksähnliche Masse $W_3 N_6 H_4$ ausgeschieden und dann durch heftiges Glühen im Kohletiegel als Metallmasse erhalten wird. Wolframeisenlegierungen können durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Wolframit im Cupolofen erhalten werden. Eine Wolframindustrie existiert erst seit den Bemühungen Oxlands, wolframsaures Natrium (1848) und Wolframeisen (1858) im Großen herzustellen. Man mischt zur Herstellung des technischen Wolframs das Oxyd mit 10—12 % Holzkohle und 5 % Pech oder Harz und schmilzt im Regenerativgasofen oder elektrischen Ofen. Im ersteren Falle erhält man das Wolfram als Pulver, im anderen als geschmolzenes Metall. Das Metall nimmt aber ziemlich viel Kohlenstoff auf. Wolfram findet Verwendung zu Wolframstahl und Wolframbronzen. Wolframstahl wird außer zu Handwerkszeug in neuster Zeit viel zu sogen. selbsthärtenden Drehstählen, Schnelldrehstählen verarbeitet.

Über die Produktion an **Metall** läßt sich nichts bestimmtes angeben. Um den Umfang der Wolframindustrie anzudeuten sei hier die Produktion der **Erze** angeführt:[1])

	Cornwallis t	Sachsen t	Böhmen t
1875—80	63,0	109,4	159
1881—85	671,8	208,9	279
1886—90	364,4	184,9	211
1891—95	289,2	189,0	247
1896—1900	607,0	222,0	189

In den letzten Jahren liefert namentlich Nordamerika größere Mengen Wolframerz, welches, angereichert auf 60—70 %, in den Handel gelangt. 1898: 81 t, 1899: 99 t, 1900: 200 t, 1901: 179 t. Von andern Ländern wurden folgende Produktionen an Erz bekannt: Spanien 1895 u. 1896: 14 und 31 t, Portugal 12 und 14 t, England 1901: 21 t, Sachsen 1900: 43 t, Böhmen 50 t, Chile 1900: 125 t Wolframit, Queensland 192 t, Neu-Süd-Wales 1899: 94 t Scheelit, Neuseeland 1900: 27 t Wolframit und 100 t Scheelit. Die Vereinigten Staaten erzeugten 1898 15059 kg Wolfram**metall**.

Der Preis[2]) für 1 kg reines Wolframmetall betrug

	ℳ
1860	1400,0
1861—65	751,6
1866—70	606,0
1871—75	376,6
1876—80	254,0
1881—85	201,0
1885—90	200,0
1891—95	202,0

Von 1884 erscheint technisches Wolfram auf dem Markte, davon kostet 1 kg

	ℳ		ℳ		ℳ
1884—85	7,00	1891	4,75	1897	5,00
1886—90	6,20	1892	4,75	1898	8,00
1891—95	4,66	1893	4,60	1899	12,00
1896—1900	7,82	1894	4,60	1900	9,50
		1895	4,60	1901	7,00
		1896	4,60	1902	7,00

Uran.

Pechblende oder Uranpecherz wurde für ein Zinkerz, auch Eisenerz gehalten. Klaproth fand 1789 ein eigentümliches Metall darin, welches er nach dem 1781 entdeckten Planeten Uranus benannte. Denselben Bestandteil fand er 1790 im Uranglimmer, 1797 im Uranocker. Er und nach ihm Richter, Buchholz, Schönberg, auch Berzelius hielten das Uranoxydul für das Uranmetall, bis 1841 Péligot den Irrtum aufklärte und das Metall darstellte.

Für die Darstellung von Uranpräparaten kommt nur die Uranpechblende, UO_2, meist mit 40—60 % Uranoxyd, in Betracht. Sie

1) Mineral Industry 1893 u. 1898.

2) Preise sind Großhandelspreise der Firma E. Merck, Darmstadt.

kommt mit Silber- und Bleierzen hauptsächlich zu Johanngeorgenstadt und Joachimsthal im sächsisch-böhmischen Erzgebirge und in Pribram in Böhmen vor. Daneben hat Cornwallis etwas geliefert. Seit 1897 werden größere Mengen von Colorado exportiert.

Péligot stellte sich durch Glühen von Urannitrat das Trioxyd her, verwandelte dieses in das Tetrachlorid und reduzierte dieses durch Natrium. Moissan gelang es, aus dem mit Kohle gemischten Nitrat durch die Hitze des elektrischen Stromes einen Metallregulus zu erzielen. Uran wird im Großen aus dem Erze durch den Pateraprozeß ausgezogen, wobei man dasselbe als Hydroxyd erhält. Auch aus Natrium-Uran-Chlorid hat Moissan durch Elektrolyse Uran erhalten. Das Elektrolyt-Uran hat 99,27—99,52 % Uran. Metallisches Uran findet so gut wie keine Verwendung; eine Produktionsstatistik existiert infolgedessen auch nicht.

Der Preis für 1 g Uranmetall betrug:

	ℳ
1868—70	7,00
1871—75	3,40
1876—80	3,50
1881—85	3,50
1886—90	6,50
1891—95	5,10
1896—1900	2,10

Die Preise in den letzten Jahren sind:

	ℳ		ℳ
1891	6,50	1897	2,00
92	6,50	98	2,00
93	6,50	99	2,00
94	3,00	1900	2,00
95	3,00	01	2,00
96	2,50	02	2,00

Preise von E. Merck, Darmstadt.

Vanadium.

1803 berichtete Humboldt aus Mexiko, daß del Rio 1801 in einem Bleierz von Zimapan ein neues Metall entdeckt habe; später nahm man an, es sei Bleichromat gewesen. 1830 entdeckte Sefström in Fahlun in Eisen aus Tabergerz ein Metall, dem er den Namen Vanadium gab. Wöhler zeigte dann ebenfalls noch 1830, daß del Rio Bleivanadat unter den Händen gehabt habe.

Vanadium ist in der Natur ziemlich verbreitet, doch findet es sich selten in größerer Menge. Für die Gewinnung von Vanadiumpräparaten (für Färberei) kommen in Betracht der Vanadinit ($PbCl_2 + 3 Pb_2 (VO_4)_2$, der Mottramit $(Pb Cu)_3 (VO_4)_2$ und neuerdings der Carnotit. Die Mentoza-Kohle Argentiniens enthält 10 % Alkalivanadat, auch Kohlen von Neu-Süd-Wales sind vanadiumhaltig. Größere Mengen Carnotit liefert jetzt Colorado. Die Magnesium Metal Co. in Patricroft befaßt sich namentlich mit der Herstellung von Vanadpräparaten. Das Metall konnte nur durch

Reduktion des Dichlorides mit Wasserstoff erhalten werden. Moissan gelang es nicht, im elektrischen Lichtbogen kohlenstoffreies Metall zu erzeugen; dagegen haben 1898 Cowper-Coles aus wässeriger heißer Lösung silberweise Vanadiumniederschläge bei großer Stromdichte erhalten. Metallisches Vanadium findet wenig Verwendung. Es legiert sich leicht mit Eisen, Kupfer, Aluminium. (Eine Reihe Eisensorten enthalten Vanad, so das von Wiltshire 0,7 %, Eisenschlacken von Creuzot 1 %.) Man stellt Ferrovanadium technisch her, auch reines Vanadium durch Reduktion mit Aluminium oder mit Kohle im elektrischen Ofen zur Verwendung in der Stahlfabrikation.

1 g Vanadium kostete

1874—75	37,55 ℳ	1881—85	46,00 ℳ	1891—95	19,00 ℳ
1876—80	45,20 „	1886—90	30,00 „	1896—1900	5,60 „

(Nach Mercks Preislisten.)

Der Preis fiel von 40 ℳ im Jahre 1888 auf 15 ℳ, dann 1894 auf 6 ℳ, 1898 auf 5 ℳ.

Tantal und Niob.

Im Jahre 1801 legte Hatchett der Royal Society in London Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusetts vor, in welchem er glaubte, ein neues Metall, Columbium, gefunden zu haben. Im folgenden Jahre fand Ekeberg in Schweden in dem später Yttrotantalit genannten Minerale ein neues Element, welches er Tantalum nannte. Wollaston suchte 1809 zu zeigen, daß Columbium und Tantalum identisch seien. H. Rose glaubte im Columbit von Bodenmais das Oxyd eines neuen Metalles, Niob, außer dem Columbium, und 1846 noch als drittes das Pelopium gefunden zu haben; er erkannte aber 1853, daß Niobsäure und Pelopsäure nur verschiedene Oxyde des Niobs seien. Herman fand dann 1856 und 1857, daß Niob und Tantal gewöhnlich zusammen vorkommen. Das von v. Cobell in Kolumbiten gefundene Dianium erwies sich als Niob. Tantal und Niob finden sich im Tantalit (Finnland, Schweden), im Columbit (Grönland, Bodenmais, Massachusetts), im Pyrochlor (Sibirien). Tantal wurde von Berzelius durch Glühen von Kaliumfluotantalat mit Kalium erhalten. Niob wurde von Blomstrand aus dem Chlorid durch Wasserstoff reduziert. Moissan stellte die Metalle durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen her.

Es kostete 1 g

	Niob ℳ	Tantal ℳ
1868—70	8,50	8,50
1871—75	9,46	20,50
1876—80	14,80	18,50
1881—85	16,80	18,40
1886—90	16,00	18,00
1891—95	16,00	18,00
1896—1900 . . .	16,00	15,60
1901—1902 . . .	16,00	15,00

(Nach Preislisten von E. Merck.)

Germanium.

Germanium wurde 1887 aus einem 1885 neu gefundenen Silbererze der Himmelsfürst-Fundgrube bei Freiberg, dem Argyrodit, durch Clemens Winkler isoliert. Zur Gewinnung des Metalles schmilzt man den Argyrodit mit Soda und Schwefel, zersetzt den wässerigen Auszug mit Schwefelsäure, filtriert und fällt in dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat das Germanium als Sulfid durch Schwefelwasserstoff. Das Sulfid wird geröstet, das entstehende Oxyd mit Wasserstoff oder Holzkohle reduziert. Das Metall findet keine Verwendung. 1 g kostet 150 ℳ.

Beryllium (Glucinum).

Die Beryllerde, das Oxyd des Metalles, wurde 1798 von Vauquelin im Beryll aufgefunden; er fand dieselbe Erde auch im Smaragd. Die deutschen Chemiker gaben der Erde den Namen Beryllerde, während dieselbe sonst mit Glycinerde bezeichnet wird. Das Metall erhielt zuerst Wöhler 1828 durch Schmelzen des Chlorides mit Kalium. Krüß und Mohrat zersetzten Fluorberyllkalium mit Natrium. 1895 stellte N. Warren für den Emir von Afghanistan einen größeren Posten Beryllium durch Elektrolyse her. Lebeau fand, daß reines Beryllium durch Elektrolyse von geschmolzenem Beryll-Natrium-Fluorid bei dunkler Rotglut erhalten werden kann. Beryllium kommt als Silikat im Beryll, Smaragd und Aquamarin vor. Das Metall würde vielleicht für elektrische Zwecke Verwendung finden, wenn es der Preis gestattete.

Beryllium kostete 1870 25,50 ℳ pro Gramm, 1871—75 27 ℳ, 1876—80 47 ℳ, 1881—85 43 ℳ, 1886—90 30 ℳ, 1891—95 27 ℳ, 1896—1900 25,40 ℳ, 1901—02 25 ℳ, das kristallisierte 38 ℳ.

Gallium.

Gallium wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran durch Spektralanalyse in der Zinkblende von Pierrefitte entdeckt. Es findet sich auch in der schwarzen Blende von Bensberg und einer asturischen Honigblende, wenn auch in äußerst geringen Mengen (die reichste Bensberger enthält im Kilogramm nur 16 mg).

Das Metall wird aus einer Galliumsulfatlösung durch Elektrolyse erhalten. Gallium ist das teuerste Metall (aus 2400 kg Blende wurden 62 g Gallium erhalten). Gallium kostete 1884—89 pro Gramm 440 ℳ, seit dieser Zeit 400 ℳ.

Indium.

Indium wurde ebenfalls durch Spektralanalyse in einer Blende (von Freiberg) entdeckt. Die Entdecker waren Reich und Richter 1863. Zur Darstellung benutzt man indiumhaltiges Zink (0,05 bis 0,1 %), löst dasselbe in einer nicht ganz hinreichenden Menge Salzsäure, der dabei bleibende Rückstand enthält alles Indium. Man reduziert das Oxyd im Wasserstoffstrom oder durch Natrium.

Das Gramm Indium kostete:

	ℳ		ℳ		ℳ
1867 . .	35,00	1876—80 . .	17,80	1891—95 . .	18,00
1867—70 . .	25,40	1881—85 . .	20,00	1896—1900 .	17,20
1871—75 . .	13,50	1886—90 . .	19,20	1901—02 . .	17,00

Thallium.

Crookes entdeckte 1861 im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode am Harz das Thallium durch Spektralanalyse; er glaubte, es gehöre zur Schwefelgruppe. 1862 stellte aber Lamy die metallische Natur desselben fest. Zur Darstellung des Metalles zieht man den Flugstaub von Schwefelsäurefabriken mit kochendem Wasser aus. Man reinigt das erhaltene Sulfat und zersetzt dasselbe durch Elektrolyse oder durch Zink oder man schmilzt Thalliumjodid mit Kaliumcyanid.

Thallium findet sich in vielen Schwefelkiesen; Kupferkiesen, im Crookesit von Strikerum, in der Nauheimer Mineralquelle und im Carnallit.

Technische Verwendung findet Thalliummetall nicht.

Die Preise pro kg sind

	ℳ		ℳ
1864	2524	1886—90	132
1865	2244	1891—95	96
1866—70	1376	1896—1900	126
1871—75	682	1901	110
1876—80	480	1902	105
1881—85	198		

Seltene Erdmetalle.

Im Jahre 1794 fand Gadolin in Abo in einem nach ihm benannten und 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineral eine neue Erde, deren Vorhandensein 1797 Ekeberg bestätigte und die dieser Yttererde nannte. In einem anderen Mineral, welches man für Wolfram gehalten hatte, entdeckte Klaproth 1803 einen Bestandteil, den er als Ochroiterde bezeichnete; zu gleicher Zeit hatten Berzelius und Hisinger denselben Körper gefunden und nannten das Metall dieses Oxydes Cerium, das Mineral Cerit. 1819 wies Berzelius nach, daß die Yttererde noch Ceroxyd enthalte, und Mosander fand 1839 ein weiteres Oxyd eines Metalles, dem er den Namen Lanthanum gab, später (1841) entdeckte er auch noch einen dritten Körper, das Didymium. Mosander behauptete weiter, daß Yttrium stets von zwei Metallen, Erbium und Terbium, begleitet sei. Bahr und Bunsen bestätigten das Erbium, Delafontaine und Marignac das Terbium. Letzterer fand dabei noch das Ytterbium, bei dessen Untersuchung Nilson das Scandium entdeckte. Diese seltenen Erden sind zu großer praktischer Bedeutung gekommen durch die Einführung des Gasglühlichtes. Die Metalle werden dagegen nur zu wissenschaftlichen Zwecken hergestellt. Die Metalle von Yttrium, Lanthan, Cer, Didym und Erbium werden erhalten durch Reduktion des Chlorides mit Natrium oder Kalium, oder durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides.

Die Metalle der Cergruppe finden sich in verschiedenen Mineralien in Norwegen, Schweden, Sibirien, ebenso in den Monazitsanden von Nordcarolina u. a. O.

Die Preise der Metalle betrugen pro 1 g:

	Cer ℳ	Didym ℳ	Erbium ℳ	Lanthan ℳ	Yttrium ℳ
1870 . . .	57,50	—	—	—	—
1871—75 . . .	14,80	17,50	6,90	15,40	—
1876—80 . . .	23,30	20,40	12,20	23,10	19,00
1881—85 . . .	23,40	22,20	18,00	23,80	18,80
1886—90 . . .	21,60	20,00	18,00	22,00	18,00
1891—95 . . .	18,80	20,00	17,60	22,00	17,40
1896—1900 . .	8,80	17,80	13,40	18,00	14,00
1901—02 . . .	8,50	16,00	13,00	18,00	14,00

(Nach Preislisten von E. Merck, Darmstadt.)

Chrom.

Erst 1766 wurde der rote Bleispat bekannt, welcher zur Entdeckung des Chroms führte, er wurde von J. G. Lehmann beschrieben. Vauquelin fand 1797 in ihm das Oxyd eines neuen Metalles, dem er wegen der Färbung seiner Verbindungen den Namen Chrom (χρῶμα Farbe) gab. In demselben Jahre zeigte auch Klaproth die Entdeckung eines neuen Metalles im sibirischen Bleispat an.

Chrom kommt außer in diesem Rotbleierz (Bleichromat, $PbCrO_4$) im Serpentin, Chromglimmer usw. vor, das Material für die technische Gewinnung der Chromverbindungen bildet aber der Chromeisenstein ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Chromeisenstein kommt in einer Reihe von Ländern vor, auch in Deutschland (am Zoptenberge in Oberschlesien). Der Hauptlieferant war Kleinasien (Gruben von Brussa, 1848 durch L. Smith aufgefunden). Jetzt sind mit Erz an der Weltproduktion beteiligt:

	Bosnien	Canada	Griechenland	Neu-Caledonien	Neu-Fundland	Neu-Süd-Wales	Norwegen	Rußland	Türkei	Verein. Staaten
	m. t	m. t	m. t	m. t	m. t	m. t	m. t	m. t	m. t	m. t
1895	707	2882	2740	8014	44	4297	190	21014	21050	1578
1897	396	3392	563	9054	3084	3434	—	13433	11551	152
1900	100	2120	5600	10474	717	3338	—	19146	9749	—

(nach Min. Industry 1899).

Wöhler reduzierte das Sesquioxyd mit Zink, Deville Chromoxyd mit Zuckerkohle, Bunsen erhielt metallisches Chrom durch Elektrolyse sehr konzentrierter Chromchloridlösungen. Technisch reduzierte man zunächst Kaliumchromchlorid durch Magnesium. Moissan erzeugte im elektrischen Ofen Chromcarbid und stellte aus

diesem reines Metall dar. Ein einfacher und eleganter Prozeß ist die Reduktion durch Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt 1898, welcher gestattet Chrommetall rein, in beliebigen Mengen zu gewinnen. Früher und auch jetzt noch stellt man im großen Chromeisenlegierungen her, durch Reduktion des Chromeisensteins im Hochofen. Ferrochrom liefern jetzt die Elektrochemischen Werke von La Praz, St. Michel, Livet uud Meran.

Wieviel Chromeisen oder metallisches Chrom gewonnen wird (für die Stahlfabrikation), ist unbekannt.

Es kostete 1 g Chrommetall:

	ℳ		ℳ
1860—65	4,65	1881—87	1,60
1866—70	3,95	1886—90	1,60
1871—75	1,80	1891—95	1,36
1876—80	1,70	1896—98	1,00

Seit 1899 dagegen kostet infolge des Goldschmidt-Verfahrens das ganze Kilogramm nur 25 ℳ. (Nach E. Merck, Darmstadt).

Mangan.

Von den Manganverbindungen war den Alten bereits der Braunstein bekannt; er wurde von Plinius, Basilius Valentinus für ein Eisenerz gehalten, erst Pott zeigte 1740, daß er kein Eisen enthalte. 1774 schloß Bergmann, daß Braunstein sehr wahrscheinlich ein neues Metall enthalte, welches Gahn dann isolierte. Das Metall nannte man Manganes, Manganesium; das Wort wurde 1808 von Buttmann in Mangan abgekürzt. Die Oxyde des Mangans werden erst bei Weißgluht reduziert durch Kohle, was im Tiegel oder im elektrischen Ofen (Moissan) gelingt. Brunner reduzierte durch Natrium, Glatzel durch Magnesium, Guntz stellt das Metall aus Amalgam, welches er durch Elektrolyse erhalten hat, her.

Der größte Teil der Manganerzproduktion der Welt, ungefähr $^{9}/_{10}$, wird von Stahlwerken in der Form von Ferromangan und Spiegeleisen, erhalten durch Reduktion im Hochofen, verbraucht.

Mangan kommt vor hauptsächlich als Braunstein oder Pyrolusit MnO_2, daneben als Braunit, Hausmannit, Psilomelan, Manganit und Manganspat. Die größten Produzenten von Manganerz sind die Vereinigten Staaten und Rußland. Zur Weltproduktion an Manganerz trugen im Jahre 1900 bei: Österreich-Ungarn 14550 t, Belgien 10820 t, Bosnien 7930 t, Brasilien 108244 t, Chile 25715 t, Columbien 10160 t, Cuba 21973 t, Frankreich 28992 t, Deutschland

59204 t, Griechenland 14166 t, Indien 132767 t, Italien 6014 t, Japan 15228 t, Portugal 1971 t, Rußland 659301 t (1899), Spanien 112897 t, Schweden 2651 t, Türkei 38100 t, England 1384 t, Verein. Staaten 221794 t.

Spiegeleisen ist ein manganhaltiges Roheisen mit einem Mangangehalt bis zu 30%, reichere Manganeisensorten bezeichnet man als Ferromangan, und zwar armes mit 30—60%, reiches mit 60 bis 92%. Als Handelsbezeichnungen versteht man unter Spiegeleisen ein Eisen mit 20%, unter Ferromangan eine Legierung mit 80% Mangan.

Reines Manganmetall findet wohl nur noch zu Kupferlegierungen Verwendung. Es wird jetzt ausschließlich durch Goldschmidts Aluminium-Verfahren erzeugt. Nachstehende Tabelle läßt erkennen, in welcher Weise dieses Verfahren auf die Preisstellung eingewirkt hat. Über die Produktion von Manganmetall ist nichts bekannt. 1 g Mangan kostete:

	ℳ		ℳ	
1865	8,50	1881—85	0,50	1 g
1866—70	5,30	1886—90	0,10	„
1871—75	1,16	1891—95	32	1 kg
1876—80	1,20	1896—1900	16	„
		1901—02	16	„

(Nach E. Mercks Preislisten).

Molybdän.

Der Name Molybdaena bei Plinius und Dioscorides dient zur Bezeichnung von Bleiarten und bleihaltiger Substanzen. Schließlich erhielten Graphit, Schwefelmolybdän, Braunstein und andere diesen Namen. Erst Scheele unterschied 1778 und 1779 das Reißblei (plumbago) vom Wasserblei (molybdaena). Er erhielt aus letzterem eine neue Erde acidum molybdaenae, in welcher Hjelm 1782 ein neues Metall fand. Im Molybdänbleispat fand erst 1797 Klaproth das Molybdän.

Molybdän findet sich gewöhnlich als Molybdänglanz, MoS_2, und Molybdänbleispat, $PbMoO_4$. Molybdänerze kommen hauptsächlich aus den Verein. Staaten, Grönland, Finnland und Böhmen.

Um Metall darzustellen, reduziert man das Trioxyd oder das Chlorid im Wasserstoffstrom. Moissan erhielt Molybdän durch Reduktion des Dioxydes mit Zuckerkohle im elektrischen Lichtbogen. Férée hat auch Amalgam durch Elektrolyse erhalten.

Für technische Zwecke stellte man Ferro-Molybdän mit 50 % Molybdän oder Molybdännickel mit 25 % Molybdän her durch Rösten des Molybdänglanzes und Verschmelzen mit Eisen- bez. Nickeloxyd. Sternberg und Deutsch, Grünau b. Berlin, stellen seit Anfang der 90er Jahre 96—98 % Molybdän her durch Reduktion von Kalkmolybdat mit Kohle und Entfernung des Kalkes mit Salzsäure. Molybdän oder Ferromolybdän dient zur Darstellung von Spezialstahl.

Über die jährliche Produktion von Molybdänmetail ist nichts zu erfahren. Es kostete ein Kilogramm:

	ℳ		ℳ
1862—66	700	1881—85	520
1866—70	601	1886—90	500
1871—75	500	1891—93	440
1876—80	580	1894—99	85
		1900—02	85

(Nach E. Mercks Preislisten, Darmstadt.)

Titan.

William Gregor fand 1789 in Menachanit von Cornwall das Oxyd eines neuen Metalles, für welches der Name Menachine vorgeschlagen wurde. Klaproth fand im Rutil 1795 ebenfalls ein neues Metall, welches er Titan nannte und von welchem er 2 Jahre später zeigte, daß es mit dem Menachine identisch sei. Durch Reduktion des Oxydes mit Kohle erhält man nur Stickstofftitan. Reiner erhielt es Berzelius durch Reduktion des Kaliumtitanfluorids mit Kalium. Reduktionsversuche mit Magnesium, Aluminium usw. liefern ebenfalls kein reines Metall. Erst Moissan ist es gelungen, im elektrischen Ofen metallisches Titan herzustellen, welches aber auch noch 2 % Kohlenstoff enthielt. Titan ist das am schwersten schmelzbare Metall, da es selbst bei einem Strom von 2200 Amp. und 60 Volt nicht vollständig flüssig wurde. Titan findet sich hauptsächlich als Rutil und Titaneisen. Titan findet Verwendung zu Titanstahl (0,5 % zu Klaviersaiten). Hochhaltiges Ferrotitan wurde 1902 von Rossi im elektrischen Ofen erzeugt.

Preise folgen weiter unten.

Zirkon.

Im Zirkon fand 1789 Klaproth eine neue Erde, Zirkonerde genannt; dieselbe entdeckte er später im Hyacinth von Ceylon. Das Metall daraus stellte zuerst Berzelius her durch Erhitzen von Kaliumfluozirkonat mit Kalium. Troost leitete Zirkonchloriddampf über glühendes Natrium. Moissan erhielt im Flammbogen Zirkoncarbid.

Zirkonmetall findet keine Verwendung. Preise folgen.

Thorium.

Berzelius glaubte schon 1815 die Thorerde gefunden zu haben, der Körper war aber basisch-phosphorsaure Yttererde. 1828 fand er aber in dem Thorit eine wirkliche neue Erde, welche er wieder als Thorerde bezeichnete. Das Metall erhält man durch Erhitzen von Kaliumthoriumchlorid mit Kalium oder Natrium. Moissan erhielt im elektrischen Ofen Thorcarbid. Thorium findet sich hauptsächlich im Monazit und Orangit. Das Oxyd findet Verwendung zu Auermänteln.

Preise sind nachstehend angegeben.

Es kostete ein Gramm

	Titan	Zirkon	Thor
1861—65	5,70		
1866—70	4,66	54,50[1]	
1871—75	2,40	32,20	
1876—80	4,90	33,20	
1881—85	4,20	36,00	34,00
1886—90	4,00	21,20	33,00
1891—95	4,00	6,20	33,00
1896—1900	3,00	2,80	33,00
1900—1902	3,00	2,50	33,00

(Nach Preislisten von E. Merck, Darmstadt.)

1) 1870.

Register.

